Die innere Reibung als Hilfsmittel zum Nachweis desmotroper Formen.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Ernst Müller

aus **Neuhaus** a. Rennweg.

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen.
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Beckmann.

Leipzig, den 10. Mai 1906.

Der Procancellar.

Marx.

Dem Andenken meiner Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Stobbe,

für die in liebenswürdiger Weise mir stets zuteil gewordene Unterstützung und das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen, ebenso wie

Herrn Professor Dr. Hantzsch

meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 7

I. Allgemeiner Teil 11

II. Experimenteller Teil 16

A. Versuche mit Acetessigester 16

1. Untersuchung vier verschiedener Acetessigester bei 25° . 16

2. Untersuchung eines synthetisch dargestellten Acetessigesters bei konstanter Aufbewahrungstemperatur 25° in verschiedenen Zeitabschnitten 17

3. Acetessigester in Lösungen 18

a) Untersuchung eines bei nicht konstanter Temperatur aufbewahrten Acetessigesters in verschiedenen Zeitabschnitten bei 25° $\left(K = \frac{n}{1}\right)$.

b) Untersuchung eines bei konstanter Temperatur (25°) aufbewahrten Acetessigesters in verschiedenen Zeitabschnitten bei 25° $\left(K = \frac{n}{1}\right)$.

c) Untersuchung eines Acetessigesters bei konstanter Aufbewahrungstemperatur 0°. $\left(K = \frac{n}{1}\right)$. Versuchstemperatur 0°.

d) Untersuchung eines Acetessigesters bei konstanter Aufbewahrungstemperatur 25°, $K = 4n$.

e) Untersuchung eines Acetessigesters bei konstanter Aufbewahrungstemperatur 0°. $K = 4n$. Versuchstemperatur 0°.

f) Acetessigester: 1 Mol. Ester: 1 Mol. Lösungsmittel bei konstanter Aufbewahrungstemperatur 25°.

g) bei konstanter Aufbewahrungstemperatur 0°. Versuchstemperatur 0°.

h) Acetessigester in ein Gefäß von der Temperatur 0° destilliert: 1 Mol. Ester: 1 Mol. Lösungsmittel bei konstanter Aufbewahrungstemperatur 0°. Versuchstemperatur 0°.

i) bei konstanter Aufbewahrungstemperatur 25°.

4. Einwirkung verschiedener Katalysatoren auf Acetessigester 40

a) Einwirkung verschiedener Alkohole auf Acetessigester.

b) Einwirkung verschiedener Säuren auf Acetessigester.

c) Einwirkung verschiedener Basen auf Acetessigester.

5. Verschiedene Versuche mit erhitztem Acetessigester bei verschiedenen Temperaturen 48

6. Versuche mit festem Acetessigester 53
a) bei 25°.
b) bei 0°.
7. Verhalten des festen Acetessigesters gegen Katalysatoren . 57
Bestimmung bei 25°.
8. Die Molekulargewichtsbestimmung des Acetessigesters in Chloroform bei —80° 58
9. Kolorimetrische Messungen mit flüssigem und festem Acetessigester mittels ätherischer Eisenchloridlösung in verschiedenen Alkoholen 60
B. Versuche mit Benzoylessigester in Lösungen: $K = \frac{n}{1}$ . . . 68
a) bei konstanter Aufbewahrungstemperatur 25° 69
b) bei konstanter Aufbewahrungstemperatur 0° 71
C) Versuche mit Acetylaceton 73
1. Einwirkung verschiedener Alkohole auf Acetylaceton . . 74
2. Einwirkung verschiedener Basen auf Acetylaceton . . . 75
3. Einwirkung verschiedener Säuren auf Acetylaceton . . . 76
D. Einwirkung verschiedener aliphatischer Alkohole auf Buttersäureäthylester 77
E. Einwirkung verschiedener aliphatischer Alkohole auf Bernsteinsäureäthylester 78
F. Untersuchung der tautomeren Mesityloxydoxalsäuremethylester in Lösungen bei nicht konstanter Aufbewahrungstemperatur . 79
1. des β-Esters } in verschiedenen Zeitabschnitten { . . . 80
2. des α-Esters } { . . . 83
G. Untersuchung des Chinons, Resorcins, Orcins, Carbostyrils und Pyrazolons bei nicht konstanter Aufbewahrungstemperatur . . 86
1. Chinon 87
2. Resorcin 88
3. Orcin 90
4. Carbostyril 91
5. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon 92
Anhang 95
1. Untersuchung substituierter Acetessigester vor und nach der Destillation in verschiedenen Zeitabschnitten bei nicht konstanter Aufbewahrungstemperatur 95
2. Untersuchung substituierter Malonsäureester vor und nach der Destillation in verschiedenen Zeitabschnitten bei nicht konstanter Aufbewahrungstemperatur 98
Zusammenfassung 101

Einleitung.

Nach Newton ist die innere Reibung der relativen Geschwindigkeit der sich aneinander vorbeibewegenden Teilchen sowie der Größe der reibenden Flächen proportional. Der Koeffizient η ist dann die Kraft in Dynen, welche auf die Einheit einer Flüssigkeitsoberfläche ausgeübt werden muß, um ihr parallel zu einer anderen in der Entfernung 1 befindlichen Oberfläche die Geschwindigkeit 1 zu erteilen. Es scheint nach Thorpe[1]), daß Beziehungen zwischen Reibung und chemischer Natur am klarsten zum Vorschein kommen, wenn man anstatt Flächeneinheiten solche Flächen wählt, in denen die gleiche Anzahl von Molekülen angenommen werden können. Ferner hat Arrhenius im Jahre 1887 eine die Abhängigkeit der Flüssigkeitsreibung von der Konzentration gebende Formel aufgestellt, die von weittragender Bedeutung war.

Die Untersuchungen von Stoël, Heydweiller und anderen ergaben, daß die innere Reibung als eine Exponentialfunktion der Temperatur aufzufassen ist. Besondere Beachtung verdienen die Arbeiten von Rudorff[2]) und Wagner,[3]) ersterer sucht das Wesen der Lösungen durch die innere Reibung darzutun, er bemerkt treffend, daß zwischen der inneren Reibung einer Lösung und dem Zustande des gelösten Körpers, wie diese durch Gefrierpunktsbestimmung bestimmt wird, ein inniger

---

[1]) Ztschr. f. phys. Chemie 14, 365.
[2]) Dies. Ztschr. 48.
[3]) Dies. Ztschr. 5, 31 und 46, 867.

Zusammenhang besteht, und zwar ein solcher, den man rechnerisch verfolgen kann; letzterer gibt Aufschluß über die stöchiometrischen Beziehungen der inneren Reibung verdünnter Salzlösungen, woraus sich zunächst eine Bestätigung des Modulngesetzes ergab und dann allgemeine Regelmäßigkeiten über additive Eigenschaften und über den Einfluß der Dissoziation auf die innere Reibung abgeleitet wurden; derselbe Forscher erkannte auch, daß die Beziehungen der inneren Reibung zum periodischen Gesetz der Elemente nur mittelbare seien.

Nicht minder zahlreich sind die Arbeiten und Bestrebungen verschiedener anderer Forscher gewesen, die allgemeine Beziehungen über den Zusammenhang zwischen der inneren Reibung und der Konstitution organischer Verbindungen aufzufinden suchten. Zu erwähnen sind hierbei Graham, Rellstab, Pibram und Handl, Gartenmeister, Thorpe und Rodger, K. Beck, Wagner und Mühlenbein.

Aus der großen Zahl von Untersuchungen von Thorpe und Rodger hat sich eine Beziehung als besonders beachtenswert herausgestellt, nämlich daß gewisse sauerstoffhaltige organische Verbindungen große Verschiedenheit in der inneren Reibung zeigten, was sie auf die Art der Bindung des Sauerstoffes zurückführten. Diese auffallende Verschiedenheit kann nun nicht anders erklärt werden, da alle Versuche nach dieser Richtung hin dieselben Resultate gezeitigt haben, als auf einem konstitutiven Einfluß der beiden Gruppen C—(OH) und C = O, und zwar dokumentiert sich dieser Unterschied in der relativ hohen Zähigkeit einer Verbindung mit der C—(OH)-Gruppe gegenüber solcher mit der C=O-Gruppe. So erbringen Thorpe und Rodger[1]) an der Hand ihrer absoluten Zähigkeitskonstanten und noch andere Forscher[2]), wie Gnye und Friedrich, Pagliani und Batelli, durch ausgedehnte Untersuchungen den Beweis für die Richtigkeit des oben ausgesprochenen Satzes. Es mögen für diese Tatsache nur einige Beispiele angeführt werden:

---

[1]) Proceedings of the Roy. Soc. 55.

[2]) Landolt-Börnstein 1905.

Acetaldehyd:	Äthylalkohol:[1])
$\eta = 0{,}002345$	$\eta = 0{,}01192$
Aceton:	Isopropylalkohol:
$\eta = 0{,}003638$	$\eta = 0{,}045018$
$z = 22$	$z = 119$
Methyläthylketon:	Isobutylalkohol:
$\eta = 0{,}00423$	$\eta = 0{,}03906$
Isobutylaldehyd:	Isobutylalkohol:
$z = 30{,}5$	$z = 233$
Propylaldehyd:	n-Propylalkohol:
$z = 23$	$z = 131$.

Aus den angeführten Beispielen kann man ersehen, daß die hydroxylhaltigen Verbindungen einen fast 10 mal so hohen Reibungswert aufweisen, als die nicht die OH-Gruppe enthaltenden Verbindungen.

Haben nun diese Beziehungen wirklich ganz allgemeine Gültigkeit, so dürfte sich die innere Reibung bei Untersuchungen von Tautomeriefällen eignen, speziell für Verbindungen der Keto-Enol-Tautomerie. Es müßten sich dann wesentliche Verschiedenheiten zeigen, je nachdem eine tautomere Verbindung beispielsweise der Acetessigester in der Keto- oder Enolform vorliegt; denn vergleicht man die beiden Formeln des Acetessigesters:

I	II
CH_3	CH_3
|	|
$C=O$	$C—(OH)$
|	‖
CH_2	CH
|	|
$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$

so müßte im Einklang mit obigen Gesetzmäßigkeiten der Ester nach Formel II den höheren Reibungswert haben. Doch bevor man etwa sich ergebende Reibungsverschiedenheiten zur Konstitutionsbestimmung für diesen speziellen Fall verwendet,

---

[1]) η = absolute Werte in Dynen
z = Werte auf Wasser bezogen
} bei einer Temperatur = 20°.

muß man noch eine andere Verschiedenheit in der Struktur des Keto- und des Enolesters berücksichtigen; denn es ergibt sich, daß Formel I eine gesättigte und Formel II eine ungesättigte Verbindung mit einer Doppelbindung darstellt. Es war nun notwendig, festzustellen, ob bei Verbindungen mit gleichem Kohlenstoffskelett eine vorhandene Doppelbindung irgend welchen erkennbaren Einfluß auf die Werte der inneren Reibung ausübt.

Auch hierfür liegen einige Untersuchungen vor, aus denen man Vergleichsschlüsse ziehen kann:

Einfach ungesättigte Verbindungen	η		η
1. Allylchlorid =	0,003295	Propylchlorid =	0,00352
2. Allylbromid =	0,004955	Propylbromid =	0,00517
3. Allyljodid =	0,007265	Propyljodid =	0,00737
4. Allylalkohol = z =	92	Propylalkohol =	120 = z
Zweifach ungesättigte Verbindungen			
Isopren =	0,002155	Isopentan =	0,00223
Diallyl =	0,00274	Hexan =	0,00320

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Allylverbindungen im allgemeinen fast genau denselben Reibungswert haben, wie die Propylverbindungen und daß ferner selbst die Werte der doppelt ungesättigten Kohlenwasserstoffe, des Isopren und des Diallyl, — sich fast gar nicht unterscheiden von denen des Isopentans und des Hexans. Hieraus ergibt sich, daß die Doppelbindung einen außerordentlich kleinen Einfluß ausübt, der jedenfalls für die Untersuchung von Keto-Enoltautomerieen nicht in Betracht kommt.

Diese Tatsachen waren nun für Herrn Professor Dr. Stobbe bestimmend, mich zu veranlassen, diesbezügliche Versuche mittelst innerer Reibung mit einigen als tautomer geltenden Substanzen auszuführen.

Allgemeiner Teil.

Seit der Entdeckung des Acetessigesters von Geuther sind wohl kaum so viele Untersuchungen und Abhandlungen über eine Verbindung geliefert worden, als gerade über den erwähnten Ester. Mit Recht nennt ihn W. Wislicenus[1]) das „klassische" Beispiel für die Erscheinung der „Tautomerie". Den Namen „Tautomerie" bringt zuerst Laar im Jahre 1885, nach ihm sollen bei Substanzen, denen man zwei Formeln beilegen kann, ein leicht bewegliches Wasserstoffatom unter gleichzeitigem Wechsel einfacher und mehrfacher Bindung zwischen zwei Gleichgewichtslagen hin- und herschwingen. Tautomerie wird neuerdings nach den Vorschlägen von W. Wislicenus und Knorr nur für die Erscheinung des Fehlens einer gewissen Art von Strukturisomerie gebraucht. W. Wislicenus[2]) sagt weiter, daß beide Formen der tautomeren Verbindungen wechselseitig ineinander umgewandelt werden können, und er erblickt hierfür eine treffliche Bestätigung für die Annahme, daß die Tautomerieerscheinungen auf einer umkehrbaren intramolekularen Reaktion beruhen.

Mit fast allen uns bis jetzt zur Verfügung stehenden Arbeitsmethoden, als rein chemische und chemisch-physikalische, suchte man der merkwürdigen Natur des Acetessigesters beizukommen und eine Bestimmung seiner Konstitution unzweideutig möglich zu machen.

Aber es scheint, daß nach allen Konstitutionsbestimmungen, die mittelst „spektrochemischer" Untersuchungen[3]), wie Molekular-

[1]) Über Tautomerie 1897, Ahrens, Chemisch-technische Vortr.
[2]) Dieselbe Abhandlung.
[3]) Brühl, Journ. f. prakt. Ch. 50, 119; Ztschr. f. ph. Ch. 51.

refraktion und Molekularrotation, durch das Brechungsvermögen und die Dispersion, ferner durch das „molekulare Lösungsvolumen“[1]), durch „Dilatometermessungen“[2]), durch „molekulare Oberflächenspannung“[3]), durch ultraviolette Absorptionsspektren[4]), durch anomale Absorption schneller elektrischer Wellen[5]), ausgeführt wurden, immer noch nicht eine direkte und für jeden speziellen Fall anwendbar richtige Lösung gefunden worden ist, obgleich neuerdings darauf hingewiesen wird, daß „die alte Streitfrage in der Keto-Enoldesmotropie des Acetessigesters zu einer endgültigen Entscheidung gebracht worden sei.“[6])

Es war daher natürlich von großem Interesse, zu sehen, in welchem Einklang die Ergebnisse durch die neue physikalische Methode — die innere Reibung — mit den bereits durch andere oben erwähnte Methoden erhaltenen Resultate standen, und welcher Art die eventuell eintretenden Abweichungen sein konnten, zumal die Messungen mittelst innerer Reibung auch relativ kleine Änderungen in der chemischen Natur der Flüssigkeit erkennen lassen. Denn nicht immer scheint dies bei den erwähnten physikalischen Methoden der Fall zu sein, obgleich die optische Methode in dem Gebiete der tautomeren Umwandlungen sich bis jetzt am besten bewährt und unzweifelhaft die wertvollsten Dienste geleistet hat. Einen weiteren Vorzug hat ebenfalls noch die innere Reibung aufzuweisen, sie gibt nicht qualitativ Aufschluß über eine molekulare Veränderung, sondern sie dürfte sich auch für quantitative Bestimmungen der jeweilig vorhandenen Mengen der Keto- oder Enolform erwarten lassen.

Es kann natürlich hier nicht meine Aufgabe sein, alle Abhandlungen über den Acetessigester, selbst nicht einmal einen Bruchteil derselben, anzuführen, sondern ich muß mich wesentlich nur auf die mir am wichtigsten für vorliegende

---

[1]) Traube, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1719 (1896).
[2]) Giolitti, Gaz. chim. ital. 34, II (1904).
[3]) Schenk u. Ellenberger, Ber. d. deut. chem. Ges. 37, 3443 (1904).
[4]) Proceedings Chem. Soc. 21, 84 (1905).
[5]) Drude, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 940.
[6]) Brühl, Ztsch. f. phys. Chemie 51, 2.

Arbeit erschienenen Resultate früherer Untersuchungen beschränken, die die Kardinalpunkte mancher exakten und geistvollen Arbeit repräsentieren.

Nach der aufgestellten Formel von Frankland und Duppa[1]) ist der Acetessigester der Carbonsäureester des Acetons:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5.$$

Aber eine Reihe von Tatsachen, wie die sauren Eigenschaften des Esters, ferner, daß viele Derivate sich ihrer Konstitution nach nicht von obiger Formel ableiten lassen können, dann Kondensationen mit Phenolen usw. lassen besser auf eine ungesättigte Hydroxylverbindung, auf die isomere Form:

$$CH_3 \cdot C(OH) = CH \cdot COOC_2H_5$$

schließen. Der Acetessigester gehört demnach zu den Substanzen, die nach Ostwald[2]) hylotrope Umwandlungserscheinungen zeigen, die durch die verschiedene Geschwindigkeit, mit welcher das Gleichgewicht hergestellt wird, ausgezeichnet sind; er ist also nach obiger Definition nicht chemisch gleichartig, sondern ein Gemisch aus den beiden möglichen Isomeren. Nach Knorrs[3]) Ansicht ist der Acetessigester bereits bei gewöhnlicher Temperatur eine tautomere Substanz, deren Stabilitätsgrenzen für die beiden Formen unterhalb der gewöhnlichen Temperatur liegen. Derselbe Forscher interpretiert weiter,[4]) daß man es bei flüssigen tautomeren Substanzen „im allgemeinen“ mit allelotropen Gemischen zu tun hat und daß in „besonderen“ Fällen die Menge des einen Isomeren so sehr überwiegen kann, daß das andere Isomere als Pseudoform vernachlässigt werden kann. Nur den festen tautomeren Substanzen ist mit A. v. Baeyer, entgegen der Ansicht Laars, stets eine bestimmte Struktur zuzuerkennen.

Auch Rabe[5]) äußert sich bezüglich des Mengenverhältnisses der Isomeren im Gleichgewicht, das natürlich von ihren gegen-

[1]) Ann. der Chemie 138, 342.
[2]) Ostwald, II, 2 S. 334.
[3]) Ann. d. Chemie 279, 215; 293, 88, 99.
[4]) Dies. Ann. 306, 344.
[5]) Dies. Ann. 313, 149.

seitigen Umwandlungsgeschwindigkeiten abhängig ist, daß die verschiedensten Abstufungen zu beobachten seien und sehr häufig die Menge des einen Isomeren so zurücktrete, daß dieses sich dem Nachweise entzieht.

Gegen die häufig ausgesprochene Behauptung, daß tautomerisierbare flüssige Gebilde z. B. der Acetessigester, stets ein Gemenge der beiden desmotropen sei, bemerkt Brühl,[1]) daß es zweifellos derartige im Gleichgewichte befindliche Gemenge gäbe, daß jedoch solche Gleichgewichte in manchen Fällen unerwiesen seien; den Acetessigester erklärt derselbe Forscher[2]) aus den erhaltenen spektrochemischen Konstanten des gelösten und des homogenen Esters als die reine Ketoform.

Auch Hantzsch und Dollfus[3]) sprechen reinem Acetessigester infolge des Ausbleibens der Ammoniakreaktion die Anwesenheit von Enol ab, was jedoch Knorr[4]) nur auf den schwach sauren Charakter der Enolform dieses Esters, nicht aber auf die Ketonatur des Acetessigesters schließen läßt.

Man sieht hieraus, wie die Anschauungen über die Natur und Konstitution des Acetessigesters auseinandergehen und wieviele sich widersprechende Abhandlungen erschienen sind, ohne bis jetzt zu einer endgültigen Entscheidung gelangt zu sein. Dies mag wohl darin seinen Grund haben, daß das Gebilde des Acetessigesters ein komplizierteres und seine Labilität viel ausgeprägter ist als bei jenen tautomeren Körpern, bei denen die beiden möglichen Formen isoliert erhalten werden konnten.

Es war infolgedessen nach obigen Ausführungen verständlich, wenn ich meine Untersuchungen mit dem Acetessigester eröffne, der als „Stammvater“[5]) der gesamten tautomeren Gebilde gilt.

Die praktischen Untersuchungen wurden in dem verbesserten Apparat von Ostwald ausgeführt. Die Versuchstemperatur war

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 3943.
[2]) Ztschr. f. phys. Chemie 51 (1905).
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37 (1904).
[4]) Dieselben Berichte, Knorr.
[5]) Ztschr. f. phys. Chemie 51, (1905) Brühl.

bei allen Messungen 25°, die Schwankungen überschritten nicht $\pm$ 0.05°. Die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes wurden mittels eines Sprengel-Ostwaldschen Pyknometers von etwa 6 ccm Inhalt vorgenommen. Die Zeit wurde mit einem Chronoskop, das noch $^1/_5$ Sekunden anzeigte, gemessen. Das Flüssigkeitsquantum für jeden Versuch betrug 5 ccm. Die Kapillarröhren wurden nach jedesmaligem Gebrauche mit geeigneten Flüssigkeiten gereinigt und in einem besonderen Trockenschranke aufbewahrt. Die tägliche Versuchszeit betrug annähernd 8 Stunden, innerhalb dieser Zeit wurden ca. 15—20 Bestimmungen von ein und demselben Versuchsobjekt aufgezeichnet. Um die Verdunstung der Lösungen, die zu wiederholten Malen untersucht wurden, zu verhindern, wurde jede Lösung nach erfolgter Bestimmung sofort in ein graduiertes Gefäß mit eingeschliffenem Stöpsel gebracht und dicht verschlossen. Aus demselben wurde das erforderliche Quantum erst unmittelbar vor dem Versuche herauspipettiert.

Der Reibungskoeffizient η wurde berechnet nach der Formel:

$$\eta = \frac{s_1 t_1}{s_2 t_2}$$

Hierin bedeutet für die reinen Flüssigkeiten s_1 das spezifische Gewicht derselben bei 25°, auf Wasser von gleicher Temperatur als Einheit bezogen, und t_1 die Durchflußzeit bei 25°; s_2 ist dann das spezifische Gewicht des Wassers bei 25° = 1 und t_2 dessen Durchflußzeit bei dieser Temperatur.

Bei Lösungen ist s_1 das spezifische Gewicht der Lösung bei 25°, bezogen auf das spezifische Gewicht des Lösungsmittels bei gleicher Temperatur, und t_1 die Durchflußzeit der Lösung bei 25°, s_2 bedeutet dann das spezifische Gewicht des Lösungsmittels bei 25° = 1 und t_2 dessen Durchflußzeit bei dieser Temperatur.

Experimenteller Teil.

A. Versuche mit Acetessigester.

1. Untersuchung vier verschiedener Acetessigester bei 25°.

Die Messungen habe ich mit folgenden vier, ihrem Alter und ihrer Darstellung nach, verschiedenen Acetessigestern begonnen:

S = das spezifische Gewicht,
η = der Reibungskoeffizient, D = die Differenz.

	S	η	D	%
1. Acetessigester nicht dest. (Kahlbaum)	1,0256	1,7591	+ 0,0408	+ 2,3
2. Acetessigester, dest. (Kahlbaum)	1,0233	1,7183	— 0,0408	— 2,3
3. Acetessigester, synth. darg. (14 Tage alt)	1,0166	1,6335	— 0,1256	+ 1,84
4. Acetessigester, synth. darg. (sofort)	1,0163	1,6034	— 0,1557	— 1,84

Den Maximalwert zeigt der nicht destillierte Ester, es erfolgt eine sukzessive Abnahme bis zu dem synthetisch dargestellten, sofort untersuchten Acetessigester. Die Differenzen zwischen dem nicht destillierten Ester und zwischen den beiden synthetisch dargestellten Estern läßt deutlich den Einfluß der Zeit erkennen. Im Verhältnis der Abnahme der Koeffizienten steht ebenfalls die Abnahme des spezifischen Gewichtes. Im allgemeinen soll nach K. Beck[1]) einem niedrigen speziellen Gewichte auch eine geringere Reibung entsprechen; jedoch gelte dieser Parallelismus nur für weitere Grenzen. Innerhalb enger Grenzen trete eine Änderung für die Werte des spezifischen Gewichtes und der inneren Reibung nicht immer im gleichen Sinne hervor. Obwohl obige Bemerkung

[1]) Ztschr. f. phys. Ch. 48 (1904), S. 646.

von Beck aus den Beziehungen der inneren Reibung des Blutes und dem spezifischen Gewicht desselben hervorgegangen ist, so glaube ich doch, die Beobachtungen zu vorliegenden Resultaten heranziehen zu dürfen, da dieselbe sehr trefflich bestätigt wird.

2. Untersuchung eines synthetisch dargestellten Acetessigesters bei konstanter Aufbewahrungstemperatur 25°.

Da die vorher abgehandelten Ester einen bedeutenden Unterschied in ihren Reibungswerten zeigten, und diese Differenzen auf das verschiedene Alter dieser Ester zurückgeführt wurden, so lag nun die Frage nahe, wie verhält sich ein Acetessigester, der sofort nach seiner Darstellung und nach der Rektifikation bei konstanter Temperatur 25° aufbewahrt und in verschiedenen Zeiträumen untersucht wird. Zur Beantwortung dieser Frage wurden diesbezügliche Versuche angestellt; es möge für diesen Fall nur ein Beispiel angeführt werden.

Zeit	K	S	
Am ersten Tage (sofort)	$165^3/_5$"		
nach 5 Minuten	166		K = die Durchfluß-
„ 25 „	166		zeit in Sekunden.
„ 40 „	166		
„ 60 „	166	1,0143	
„ 80 „	166		
„ 115 „	167		bleibt dann an diesem
Nach 2 Tagen	$167^3/_5$		Tage konst.
nach 10 Minuten	$167^3/_5$		
„ 25 „	168		
„ 60 „	$168^3/_5$	1,0136	konst. für diesen Tag.
Nach 5 Tagen	170	1,0139	„ „ „ „
„ 9 Tagen	172	1,0145	„ „ „ „
„ 13 Tagen	172		
nach 60 Minuten	173	1,0153	
„ 120 „	174		„ „ „ „
Nach 18 Tagen	174	1,0159	„ „ „ „

Um ganz präzise den Vorgang der Umwandlung des Esters zu charakterisieren, habe ich die detaillierten Tabellen an-

geführt, da gerade der Anfangszustand des Esters die Momente der Umwandlung am deutlichsten erkennen läßt. Es findet hier unmittelbar nach der Darstellung des Esters ein allmähliches Steigen der Werte statt. Das Gleichgewicht hat sich bereits nach 18 Tagen eingestellt. Auch das spezifische Gewicht zeigt eine allmähliche Zunahme; dasselbe ist in der Tabelle an der Stelle angegeben, die der Bestimmungszeit desselben entspricht.

Es wurden außerdem noch umfassendere Versuche mit synthetisch dargestelltem Acetessigester, ferner mit destillierten und nicht destillierten Acetessigestern angestellt, um den Einfluß der Zeit zu konstatieren. Da aber alle Ester bei nicht konstanter Temperatur aufbewahrt wurden, so ist die Anführung ihrer bei der Untersuchung erhaltenen Resultate unterlassen worden; denn nur eine konstante Temperatur kann eine richtige Schlußfolgerung der Umwandlungserscheinungen bedingen.

3. Acetessigester in Lösungen.

Untersuchungen über das Verhalten des Acetessigesters in Lösungen sind, wenn auch nicht so zahlreich, wie über den homogenen Ester selbst, aber doch auch in verschiedenen Abhandlungen erschienen und erregen ein besonderes Interesse zum Studium der Vorgänge tautomerer Substanzen in Lösungen. Der Lösungsvorgang ist, wie Brühl[1]) richtig bemerkt, nicht nur eine physikalische Erscheinung, sondern auch zugleich eine chemische, insofern die Zusammensetzung des Lösungsmittels auf die Art des Lösungsergebnisses von tiefgreifendem Einfluß ist. Es muß daher als ein glücklicher Fortschritt in dem Studium der Tautomerie angesehen werden, als man dazu überging, verschiedene Lösungsmittel auf tautomere Substanzen, die doch durch ihre Labilität so ausgezeichnet sind, einwirken zu lassen, um dadurch unter Umständen gegenseitige Umwandlungen der beiden Modifikationen herbeizuführen, oder irgend welchen kausalen Zusammenhang daraus abzuleiten. Die Untersuchungen tautomerer Substanzen in Lösungen haben nun, soweit Berichte darüber vorliegen, gelehrt, daß nicht nur eine Umwandlung stattfindet, sondern sie geben auch Auskunft über den Grad und die Art einer solchen Umwandlung,

[1]) Ztschr. f. phys. Ch. 30; 1899.

d. h. ob eine Enolisation oder Ketisation herbeigeführt wird. Der Einfluß des Lösungsmittels soll mit der dissoziierenden Kraft und dem Assoziationsvermögen eng zusammenhängen. Dimroth[1]) berichtet, daß zwischen der dissoziierenden Kraft des Lösungsmittels und seiner Fähigkeit tautomere Substanzen zu isomerisieren, eine Relation besteht. Er unterscheidet zwei Fälle: „Je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, desto mehr ist das Enol gegenüber dem Ketoester begünstigt." Auch W. Wislicenus[2]) und Knorr[3]) sind der Ansicht, daß die Umwandlung der Formen ineinander mit der Dissoziation zusammenhängt. Stobbe,[4]) der noch genauer die Lösungsmittel zur Umlagerung tautomerer Substanzen spezialisiert, schreibt:

„Die Lösungsmittel müssen je nach ihrer Fähigkeit, tautomere Substanzen bei konstanter Temperatur zu isomerisieren, in zwei Hauptgruppen geschieden werden. Zu den ersten gehören besonders die sauerstoffhaltigen (Wasser, Alkohol usw.), also diejenigen mit dissoziierenden Eigenschaften. Sie bewirken und beschleunigen sowohl die Enolisierung neutraler Ketoformen als auch die Ketisierung acider Enolformen, ohne daß sie nachweislich mit dem gelösten Stoffe zu einer chemischen Verbindung zusammentreten. Ihre Wirkung muß also als eine katalytische angesehen werden.

In der zweiten Gruppe finden wir die sauerstofffreien (Chloroform, Benzol usw.) also diejenigen mit sehr geringer dissoziierender Kraft. Ihre tautomerisierende Wirkung ist außerordentlich schwach. Sie sind in den einzelnen Fällen nicht nur nicht Beschleuniger der Reaktion, Katalysatoren im obigen Sinne, sondern im Gegenteil Konservierungsmittel für den jeweiligen Zustand einer tautomeren Substanz, vielleicht sogar Verzögerer der Umlagerungsreaktion d. h. also Katalysatoren im negativen Sinne."

Diese Bemerkung schien mir besonders geeignet, mit diesen so klassifizierten Lösungsmitteln diesbezügliche Versuche

[1]) Ann. d. Chemie 335, 11 (1904).
[2]) Über Tautomerie 1897, Ahrens, Chem.-techn. Vorträge.
[3]) Ann. d. Chemie 293, 83.
[4]) Dies. Ann. 326, 360.

anzustellen, zumal Dimroth[1]) eine Ausnahme der Stobbeschen Sätze bei der Untersuchung des 1-Phenyl-5-oxy-1,2,3-triazol-4-carbonsäuremethylesters gefunden hat. In diesen Fällen ist die Umlagerungsgeschwindigkeit in gut dissoziierenden Medien am kleinsten und steigt mit abnehmender Diëlektrizitätskonstante an. Da nun also nachgewiesen ist, daß in Lösungen zwei desmotrope Formen existenzfähig sind, so war es angezeigt, auch die Lösungen tautomerer Substanzen auf ihre innere Reibung hin zu untersuchen. Diese Methode hat den Vorzug vor vielen anderen, daß sie auch in diesem Falle bei niedriger Temperatur angewendet werden konnte, bei der wohl die anderen Methoden etwas versagen dürften, wenigstens sind Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen, vornehmlich aber bei niedriger Temperatur, hierfür nicht bekannt gegeben.

Die Lösungsmittel, welche bei vorliegenden Untersuchungen zur Anwendung kamen, waren die in den Stobbeschen Sätzen erwähnten: Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform.

Untersuchung eines über ausgeglühtem Kaliumcarbonat getrockneten und frisch destillierten Acetessigesters,

der nicht bei konstanter Temperatur aufbewahrt wurde; es wurde eine $\frac{n}{1}$ Lösung benutzt.

	η			S		
	sofort	nach 3 Tagen	nach 8 Tagen	sofort	nach 3 Tagen	nach 8 Tagen
Benzol . . .	0,9354	0,9314	0,9314	0,8900	0,8898	0,8898
Chloroform . .	1,8299	1,8718	1,8801	1,4008	1,4063	1,4073
Äther	0,7565	0,8072	0,7797	0,7368	0,7414	0,7437
Alkohol . . .	0,7449	0,7653	0,7625	0,8119	0,8122	0,8128

Die höchsten Reibungswerte in vorstehender Versuchsreihe zeigen die Äther- und die Chloroformlösung, den niedrigsten Benzol; dieses Lösungsmittel läßt eine Umwandlung im entgegengesetzten Sinne erkennen. Daß die Reihe der Werte der Ätherlösung eine unregelmäßige ist, hat wohl lediglich seinen Grund in den Temperaturschwankungen, die natürlich bei nicht konstanter Aufbewahrungstemperatur auftreten. Der Alkohol wirkt

[1]) Ann. d. Chemie 335, 11 (1904).

hier enolisierend, entgegen der Ansicht Brühls[1]), nach welcher der „als neutrales Lösungsmittel dienende Alkohol nachgewiesenermaßen ohne jede merkliche Mitwirkung ist."

Es tritt hier in dieser Versuchsreihe bei der alkoholischen Lösung, wie, um es gleich voraus zu schicken, in allen übrigen folgenden alkoholischen Lösungen, die Erscheinung der „negativen Reibung" auf. Dieselbe wurde schon einmal bei Nichtelektrolyten von Wagner[2]) beobachtet und durch eine gegenseitige Veränderung der Eigenschaften der Komponenten durch die Vermischung zu erklären gesucht. Es sind ferner über diesen Vorgang auch von Arrhenius und Kanitz[3]) Erläuterungen gemacht worden, ohne aber eine befriedigende Erklärung gefunden zu haben. Ich möchte hier nur die Erscheinung konstatiert haben.

Es wäre vielleicht hier der Einwand zu erheben, daß Ester und Lösungsmittel bei der Mischung verschiedene Temperaturgrade gezeigt und dadurch Verschiebungen in der Einstellung des Gleichgewichts entstanden sind.

Um nun zu prüfen, ob wirklich Veränderungen in den Reibungswerten eintreten, wenn Ester und Lösungsmittel jedes für sich vorher auf die Versuchstemperatur gebracht, wurden diesbezügliche Versuche angestellt. Auch eine sofortige Bestimmung mit abgeänderten Versuchsbedingungen konnte keine merkliche Verschiedenheit in der Reihe der erhaltenen Konstanten hervorbringen.

Acetessigester in Lösungen bei konstanten Aufbewahrungstemperaturen 25° und 0°.

I. Versuchsreihe (25°).

Acetessigester in einer $\frac{n}{1}$ Lösung bei konstanter Aufbewahrungstemperatur 25°.

Der zu dieser Versuchsreihe verwendete Acetessigester wurde getrocknet und frisch destilliert. Die Mischung des Esters und des Lösungsmittels fand ebenfalls bei 25° statt; die Zwischenzeit zwischen der Mischung und der ersten Bestimmung betrug 5 Minuten.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Ch. 51, 515.

[2]) Dieselbe Zeitschr. 46, 867.

[3]) Dieselbe Zeitschr. 22, 352.

Die Durchflußzeit der reinen Lösungsmittel für die Versuchstemperatur war folgende:

Chloroform,	Äther,	Benzol,	Alkohol[1])
IV, 30″	II, 43″	III, 69″	I, 141″.

Tabelle 1. Lösungsmittel: Chloroform.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sof.)	37		1,1893	
nach 5 Minuten	37			
„ 15 „	37			
„ 30 „	$37^3/_5$			
„ 60 „	$37^3/_5$	1,4060		bleibt an dies. Tage konst.
Nach 3 Tagen	38	1,4060	1,2019	„ „ „ „ „
„ 6 „	$37^3/_5$	1,4049	1,1886	„ „ „ „ „
„ 11 „	38	1,4049	1,1894	

Tabelle 2. Lösungsmittel: Benzol.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort)	$71^3/_5$		1,0433	
nach 5 Minuten	$71^3/_5$			
„ 15 „	$71^3/_5$			
„ 30 „	71			
„ 60 „	71	0,8871		bleibt konstant.
Nach 3 Tagen	$71^3/_5$	0,8871	1,0433	„ „
„ 6 „	71	0,8864	1,0425	„ „
„ 11 „	71	0,8863	1,0425	

Tabelle 3. Lösungsmittel: Äther.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort)	$42^3/_5$			
nach 5 Minuten	42			
„ 15 „	$42^4/_5$			
„ 30 „	42			
„ 60 „	42	0,7364	1,1163	bleibt konstant.
Nach 3 Tagen	$42^3/_5$	0,7368	1,1329	„ „
„ 6 „	43	0,7377	1,1449	„ „
„ 11 „	43	0,7377	1,1449	„ „

[1]) Die römischen Ziffern bezeichnen die verschiedenen Kapillaren.

Tabelle 4. Lösungsmittel: Alkohol.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort)	130			
nach 5 Minuten	$130^{3}/_{5}$			
„ 15 „	$130^{3}/_{5}$			
„ 30 „	131			
„ 60 „	131	0,8109	0,9541	bleibt konstant.
Nach 3 Tagen	131	0,8119	0,9553	
„ 6 „	132	0,8128	0,9638	
„ 11 „	132	0,8128	0,9638	

Diese Versuchsreihe läßt zweierlei erkennen:

Zunächst zeigen die Lösungen in Alkohol und Äther kleine Zunahmen in der Reibung im Verlaufe der Zeit, dagegen ist bei der Benzol- und Chloroformlösung eine kleine Abnahme in der Reibung zu konstatieren. Hieraus folgt, daß in alkoholischer und ätherischer Lösung die aci-Form und in den beiden anderen Lösungen die Ketoform des Esters begünstigt wird.

Ferner macht man hier die Beobachtung, daß die Differenzen der erhaltenen Konstanten unter sich nicht so verschieden und schwankend sind, als bei nicht konstanter Aufbewahrungstemperatur.

Die $\frac{n}{1}$ Esterlösungen in Äther, Benzol und Chloroform zeigen keine erheblichen Reibungszunahmen gegenüber den reinen Lösungsmitteln: bei Alkohol dagegen zeigen sich große Differenzen, hier tritt die eigentümliche Erscheinung der „negativen Reibung“ auf.

Ferner möchte ich gleich hier darauf hinweisen, daß die Differenzen der Durchflußzeiten bei Äther- und Chloroformlösungen im allgemeinen höher erscheinen, da ihre Durchflußzeiten weit niedriger sind, als die der beiden anderen Lösungen; aus diesem Grunde habe ich für die Beurteilung der Resultate nicht die Durchflußzeiten an sich, sondern die Koeffizienten η herangezogen.

Die spezifischen Gewichte sind in den Tabellen an denjenigen Stellen verzeichnet, bei denen die angegebenen Zeiten der Bestimmungszeit desselben entspricht.

Acetessigester in einer $\frac{n}{1}$ Lösung bei konstanter Aufbewahrungstemperatur 0°. Versuchstemperatur 0°.

I. Versuchsreihe (0°).

Es wurde ein Ester verwendet, der bereits 6 Tage nach der Destillation bei 25° (konstant) aufbewahrt wurde. Die Mischung fand ebenfalls bei 0° statt; die Zwischenzeit bis zur sofortigen Bestimmung betrug 5 Minuten.

Die Durchflußzeiten der reinen Lösungsmittel bei 0° war folgende: Chloroform IV, 37" Äther II, 47" Alkohol[1]) I, 223"

Tabelle 5. Lösungsmittel: Chloroform.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort)	50			
nach 5 Minuten	50			
„ 20 „	50			
„ 50 „	50	1,4845	1,3273	bleibt konstant.
„ 180 „	50			
Nach 3 Tagen	49	1,4838	1,2481	„ „
„ 6 „	49	1,4838	1,2481	
„ 11 „	49	1,4836	1,2478	„ „

Tabelle 6. Lösungsmittel: Äther.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort)	52			
nach 5 Minuten	51			
„ 20 „	52			
„ 50 „	52	0,7572		
„ 180 „	55		1,2115	bleibt konstant.
Nach 3 Tagen (sofort)	52			
nach 5 Minuten	53			
„ 20 „	53			
„ 50 „	$53^3/_5$	0,7578		
„ 180 „	55		1,2125	
Nach 6 Tagen	52	0,7576	1,1169	
„ 11 „	52	0,7576	1,1169	

[1]) Benzol wurde bei 0° wegen seines Smp. + 6° ausgeschlossen.

Tabelle 7. Lösungsmittel: Alkohol.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort)	206			
nach 5 Minuten	206			
„ 20 „	$207^{3}/_{5}$			
„ 50 „	207	0,8288		
„ 180 „	207		0,9542	bleibt konstant.
Nach 3 Tagen	206	0,8288	0,9502	
„ 6 „	211	0,8291	0,9725	
„ 11 „ (sofort)	212			
nach 10 Minuten	214			
„ 20 „	213			
„ 50 „	213	0,8293	0,9831	
„ 180 „	213			

Die Benzollösung konnte in der Versuchsreihe bei 0^{0} nicht angeführt werden, da sonst die Vorgänge einer überkalteten Lösung das Resultat beeinträchtigt hätten.

Die anderen Lösungen zeigen auch hier Verschiedenheiten. In der Chloroform- und Ätherlösung findet im Verlaufe der Zeit eine Abnahme der Reibung statt, in der alkoholischen Lösung dagegen eine erhebliche Zunahme.

Vergleicht man diese Resultate mit den Versuchen bei 25^{0}, so zeigt sich folgendes:

1. Die Ketisierung in der Chloroformlösung bei 0^{0} ist beträchtlich höher als bei 25^{0}, es läßt sich aus dieser Erscheinung folgern, daß bei der niedrigen Temperatur in dieser Lösung die Ketoform begünstigt wird, daß also die beiden Faktoren Chloroform und niedere Temperatur im gleichen Sinne wirken.

2. Bei einem Vergleich der ätherischen Lösungen zeigt Äther bei 0^{0} eine starke Ketisierung im Gegensatz zu 25^{0}. Bei 25^{0} enolisieren sowohl Temperatur als Lösungsmittel, dagegen bei 0^{0} überwiegt die ketisierende Wirkung der niederen Temperatur die enolisierende Wirkung des Lösungsmittels.

3. Die alkoholischen Lösungen erfahren bei beiden Temperaturen eine Zunahme, bei 0^{0} jedoch ist diese Zunahme er-

heblich höher, daraus kann man schließen, daß die ketisierende Wirkung der niederen Temperatur durch die enolisierende Wirkung des Lösungsmittels übertroffen wird.

Bei der starken Verdünnung der Lösungen in vorhergehenden Versuchsreihen liegt die Vermutung nahe, daß bei der inneren Reibung mehr die Konstante des Lösungsmittels als die des Esters zur Geltung kommt, d. i. daß die Transpirationszeit der jeweiligen Estermodifikation durch diejenige des Lösungsmittels womöglich beeinträchtigt wird. Es wurde infolgedessen mit konzentrierten Lösungen gearbeitet, die auch in der Tat durch erheblich größere Differenzen in der Reibung charakterisiert wurden.

Acetessigester in Lösungen bei konstanter Aufbewahrungstemperatur 25°.

II. Versuchsreihe (25°).

Der Ester war vorher 5 Tage bei konstanter Temperatur 25° aufbewahrt worden. Die Mischung geschah wiederum bei 25°; die Zwischenzeit bis zum ersten Versuch betrug 5 Minuten. Es wurde eine 4n-Lösung benutzt.

Tabelle 8. Lösungsmittel: Chloroform.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort)	58		1,6500	
nach 5 Minuten	58			
„ 15 „	58			
„ 20 „	58			
„ 60 „	57	1,2868		bleibt konstant.
Nach 3 Tagen	57	1,2852	1,6480	„ „
„ 6 „	$56^3/_5$	1,2850	1,6362	
„ 9 „	56	1,2850	1,6188	„ „
„ 11 „	56	1,2830	1,6163	„ „

Tabelle 9. Lösungsmittel: Benzol.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort)	82			
nach 5 Minuten	81			
„ 15 „	80			
„ 20 „	80			
„ 60 „	82	0,9174	1,2461	bleibt konstant.
Nach 3 Tagen	80	0,9174	1,2155	
„ 6 „	80	0,9170	1,2155	
„ 9 „	80	0,9174	1,2157	
„ 11 „	80	0,9171	1,2156	

Tabelle 10. Lösungsmittel: Äther.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort)	53			
nach 5 Minuten	53			
„ 15 „	53			
„ 20 „	53			
„ 60 „	53	0,7974	1,5254	bleibt konstant.
Nach 3 Tagen	55	0,8045	1,5970	
„ 6 „	56	0,8046	1,6263	„ „
„ 9 „	58	0,8045	1,6842	
„ 11 „	58	0,8045	1,6842	„ „

Tabelle 11. Lösungsmittel: Alkohol.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort)	115			
nach 5 Minuten	115			
„ 15 „	116			
„ 20 „	116			
„ 60 „	116	0,8548	0,8906	bleibt konstant.
Nach 3 Tagen	117	0,8549	0,8984	
„ 6 „	118	0,8547	0,9058	„ „
„ 9 „	119	0,8547	0,9135	
„ 11 „	119	0,8548	0,9135	„ „

In dieser Versuchsreihe zeigen die Benzol- und Chloroformlösung starke Abnahme, diese Lösungsmittel wirken also wiederum ketisierend. Dagegen erfahren die alkoholische und ätherische Lösung eine Zunahme der Reibung, d. i. sie wirken enolisierend. Die jeweiligen Differenzen bei der 4n-Lösung sind wesentlich größer als die der $\frac{n}{1}$ Lösung. Es hat sich demnach bei den Parallelversuchen die oben ausgesprochene Vermutung gerechtfertigt, daß durch konzentriertere Lösungen auch größere Differenzen in der Reibung wahrzunehmen sind und dadurch die Umwandlung des Esters nach der einen oder nach der anderen Richtung besser zum Vorschein kommt.

Berücksichtigt man aber auch noch die numerischen Größen der Differenzen an und für sich, so ist die Reibungszunahme bei:

Chloroform = 5 mal
Benzol = 4 mal
} größer im negativen Sinne.

Äther = 5 mal
Alkohol = 2 mal
} größer im positiven Sinne.

Ich möchte nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß die alkoholische Lösung wiederum die Erscheinung der negativen Reibung zeigt und zwar mit fortschreitender Konzentration ebenfalls größere Differenzen.

Acetessigester in Lösungen bei konstanter Aufbewahrungstemperatur 0°. Versuchstemperatur 0°.

II. Versuchsreihe (0°).

Es wurde wiederum ein Acetessigester verwendet, der nach der Destillation 5 Tage bei konstanter Temperatur 25° aufbewahrt worden war. Die Mischung fand bei 0° statt: die Zwischenzeit bis zur ersten Bestimmung betrug 5 Minuten.

Es wurde eine 4n-Lösung benutzt.

Die Durchflußzeit der reinen Lösungsmittel ist dieselbe wie bei der früheren Bestimmung bei 0°.

Tabelle 12. Lösungsmittel: Chloroform.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort)	82			
nach 5 Minuten	82			
„ 15 „	83			
„ 25 „	83			
„ 60 „	83	1,3098	1,9635	bleibt konstant.
Nach 3 Tagen	$80^3/_5$	1,3094	1,8869	
„ 6 „	80	1,3094	1,8729	„ „
„ 9 „	80	1,3096	1,8731	
„ 11 „	80	1,3092	1,8727	„ „

Tabelle 13. Lösungsmittel: Äther.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort)	68			
nach 5 Minuten	68			
„ 15 „	68			
„ 25 „	68			
„ 60 „	68	0,8158	1,6137	bleibt konstant.
Nach 3 Tagen	68	0,8160	1,6138	„ „
„ 6 „	70	0,8160	1,6616	
„ 9 „	70	0,8162	1,6619	„ „
„ 11 „	$70^3/_5$	0,8160	1,6758	

Tabelle 14. Lösungsmittel: Alkohol.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort)	183		0,8854	
nach 5 Minuten	185			
„ 15 „	186			
„ 25 „	$186^3/_5$			
„ 60 „	$187^3/_5$	0,8693	0,9048	bleibt konstant.
Nach 3 Tagen	188	0,8695	0,9098	„ „
„ 6 „	200	0,8698	0,9682	
„ 9 „	200	0,8697	0,9682	„ „
„ 11 „	200	0,8697	0,9682	„ „

Bei diesen Versuchen bei 0° zeigt zunächst die Chloroformlösung im Verlaufe der Zeit eine allmähliche Abnahme der Reibung, dagegen die alkoholische und ätherische Lösung eine Zunahme.

Vergleicht man diese Resultate der 4n-Lösung mit denen der $\frac{n}{1}$-Lösung bei dieser Temperatur (I 0°), so treten auch hier entsprechend größere Differenzen als bei der $\frac{n}{1}$-Lösung auf, ebenso wie bei den entsprechenden Versuchen bei 25°. Besonders möchte ich auf die beiden ätherischen Lösungen $\left(\frac{n}{1}\text{ und }4n\right)$ hinweisen, bei der 4n-Lösung überwiegt trotz der ketisierenden Wirkung der niederen Temperatur die enolisierende Wirkung des Äthers.

Die alkoholische Lösung hat bei dieser Konzentration den doppelten Reibungswert aufzuweisen im Gegensatz zu der $\frac{n}{1}$-Lösung.

Ich möchte hier nicht verfehlen, besonders auf das schnelle Steigen der Konstanten im Verlaufe einer Stunde bei der alkoholischen Lösung aufmerksam zu machen; da die aci-Form sich durch den höheren Reibungswert kund gibt, so ist nun hier die allmähliche Umwandlung des Esters in alkoholischer Lösung schrittweise zu verfolgen.

Die alkoholische Lösung zeigt auch bei 0° die negative Reibung und zwar in demselben Verhältnis wie bei 25°.

III. Versuchsreihe (25°).

Um die Umlagerungen noch besser wahrnehmen zu können, wurden die folgenden Versuche mit noch konzentrierteren Lösungen ausgeführt.

Es kamen folgende Lösungen zur Anwendung:

Chloroform = 8,26 n
Benzol = 12,80 n
Äther = 13,51 n
Alkohol = 21,74 n.

Konstante Aufbewahrungstemperatur 25°. Versuchstemperatur 25°. Die Mischung des Esters und Lösungsmittels bei 25°. Die Zwischenzeit bis zur ersten Bestimmung betrug ebenfalls 5 Minuten.

Tabelle 15. Lösungsmittel: Chloroform.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	73		
nach 5 Minuten . .	72		
„ 10 „ . .	72		
„ 15 „ . .	73		
„ 30 „ . .	74	1,2056	
„ 60 „ . .	73		
„ 100 „ . .	73		
„ 110 „ . .	73		1,9805
„ 300 „ . .	72		
Nach 3 Tagen	71	1,2052	1,9256
„ 6 „	71	1,2050	1,9253
„ 11 „	71	1,2050	1,9253

Tabelle 16. Lösungsmittel: Benzol.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	$98^3/_5$		
nach 5 Minuten . .	$98^3/_5$		
„ 10 „ . .	$99^3/_5$		
„ 30 „ . .	$99^3/_5$		
„ 60 „ . .	99	0,9591	
„ 100 „ . .	$98^3/_5$		
„ 110 „ . .	$98^3/_5$		
„ 300 „ . .	$98^3/_5$		1,5670
Nach 3 Tagen	99	0,9590	1,5732
„ 6 „	98	0,9588	1,5570
„ 11 „	98	0,9585	1,5565

Tabelle 17. Lösungsmittel: Äther.

Zeit	K	S	η_i
Am 1. Tage (sofort) . . .	87		
nach 5 Minuten . .	$87^3/_5$		
„ 10 „ . .	$87^3/_5$		
„ 15 „ . .	88		
„ 30 „ . .	88	0,8762	
„ 60 „ . .	88		
„ 100 „ . .	88		
„ 110 „ . .	88		
„ 300 „ . .	88		2,5259
Nach 3 Tagen	93	0,8808	2,6831
„ 6 „	96	0,8807	2,7697
„ 11 „	96	0,8800	2,7673

Tabelle 18. Lösungsmittel: Alkohol.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	112		0,9463
nach 5 Minuten . .	112		
„ 10 „ . .	$112^3/_5$		
„ 15 „ . .	113		
„ 30 „ . .	114	0,9403	
„ 60 „ . .	115		
„ 100 „ . .	$115^3/_5$		
„ 110 „ . .	116		
„ 300 „ . .	117		0,9885
Nach 3 Tagen	117	0,9404	0,9885
„ 6 „	117	0,9404	0,9885
„ 11 „	117	0,9400	0,9882

Die Versuche mit den höchst konzentrierten Lösungen (1 Mol. Ester : 1 Mol. Lösungsmittel) lassen bei der Chloroformlösung wiederum eine entsprechende Abnahme während der ganzen Versuchsdauer hervortreten, und zwar beträgt die Abnahme das Doppelte des Wertes der 4n-Lösung.

Die ätherische Lösung erfährt durch diese Konzentration auch eine größere Zunahme als die 4n-Lösung, eine Erscheinung, die vollständig der Voraussetzung entspricht.

Die alkoholische Lösung zeigt ebenfalls anfangs eine entsprechend erhöhte Reibungszunahme gegenüber der 4n-Lösung. Die Erscheinung des allmählichen Steigens der Konstanten ist auch hier innerhalb 2 Stunden zu beobachten, worauf sich dann der Gleichgewichtszustand einstellt.

Die Benzollösung erfährt ebenfalls, wie bei allen anderen Versuchen, eine Abnahme, jedoch ist hier trotz der höheren Konzentration die Abnahme nicht so groß als die der 4n-Lösung.

III. Versuchsreihe (0°).

Konstante Aufbewahrungstemperatur 0°. Mischung bei 0°.

Tabelle 19. Lösungsmittel: Chloroform.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	110		
nach 5 Minuten . .	109		
„ 15 „ . .	110		
„ 35 „ . .	110		2,4544
„ 55 „ . .	111	1,2367	
„ 90 „ . .	111		
„ 110 „ . .	112		
Nach 3 Tagen	107	1,2365	2,3655
„ 6 „	107	1,2365	2,3655
„ 11 „	106	1,2365	2,3431

Tabelle 20. Lösungsmittel: Äther.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	122		
nach 5 Minuten . .	125		
„ 15 „ . .	127		
„ 35 „ . .	128		
„ 55 „ . .	127	0,9005	
„ 90 „ . .	127		
„ 110 „ . .	127		3,0659
Nach 3 Tagen	125	0,9006	3,0079
„ 6 „	125	0,9007	3,0179
„ 11 „	124	0,9007	2,9942

Tabelle 21. Lösungsmittel: Alkohol.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	182		0,9570
nach 5 Minuten . . .	185		
„ 15 „ . . .	188		
„ 35 „ . . .	188		
„ 55 „ . . .	189	0,9448	
„ 90 „ . . .	193		
„ 110 „ . . .	189		0,9939
Nach 3 Tagen	190	0,9445	0,9988
„ 6 „	192	0,9440	1,0093
„ 11 „	193	0,9438	1,0138

Die Versuche bei 0° zeigen im allgemeinen wieder dieselben Erscheinungen wie bei der 4n-Lösung; die Chloroformlösung hat eine entsprechend größere Abnahme erfahren, die ätherische Lösung ebenso eine größere Zunahme. Die alkoholische Lösung zeigt wohl auch eine große Zunahme, jedoch nicht so erheblich als die der 4n-Lösung bei dieser Temperatur.

Vergleicht man die bei 0° und 25° angestellten Versuche der hoch konzentrierten Lösung, so finden wir eine vollständige Analogie. Ich möchte noch hervorheben, daß in dieser Versuchsreihe beide Vorgänge der gegenseitigen Umwandlung recht wahrnehmbar zu verfolgen sind: Zunächst ein allmähliches Fallen der Werte bei der Chloroformlösung, also eine Ketisierung; ferner ein sukzessives Steigen der Reibungswerte bei der ätherischen und alkoholischen Lösung, also eine Überführung der Ketoform in die aci-Form.

Zu den bei 25° ausgeführten Versuchen wurde ein Ester verwendet, der mehrere Tage vorher ebenfalls bei 25° konstant aufbewahrt worden war; es war also keine Temperaturdifferenz vorhanden und in den Versuchen konnte daher nur die allmähliche tautomerisierende Wirkung des Lösungsmittels zur Geltung kommen. Für die bei 0° ausgeführten Versuche diente ein Ester, der vorher ebenfalls mehrere Tage bei 25° aufbewahrt worden war, der also für diese Versuche nicht nur gelöst, sondern auch gleichzeitig abgekühlt wurde.

Es war daher möglich, daß außer den Wirkungen des Lösungsmittels und der niederen Temperatur auch noch der frühere Zustand des Esters von 25° von Einfluß war.

Um diesen Einfluß nun zu eliminieren, wurde noch eine weitere Versuchsreihe angeschlossen und zwar wurde der reine Ester direkt in ein Gefäß von 0° hineindestilliert, dann bei 0° gelöst und untersucht.

IV. Versuchsreihe (0°).

Acetessigester wurde getrocknet und in ein Gefäß von der Temperatur 0° destilliert.

Konstante Aufbewahrungstemperatur 0°. Mischung bei 0°. Die Konzentrationsverhältnisse sind dieselben, wie sie in der letzten vorhergehenden Versuchsreihe zur Anwendung kamen.

Tabelle 22. Lösungsmittel: Chloroform.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	108		
nach 5 Minuten . .	$107^2/_5$		
„ 10 „ . .	$107^2/_5$		
„ 25 „ . .	$107^2/_5$	1,2295	2,3385
Nach 3 Tagen	107	1,2296	2,3323
„ 6 „	107	1,2296	2,3323
„ 9 „	107	1,2295	2,3320
„ 11 „	107	1,2295	2,3320

Tabelle 23. Lösungsmittel: Äther.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	122		2,9112
nach 5 Minuten . .	122		
„ 10 „ . .	122		
„ 25 „ . .	123	0,9002	
Nach 3 Tagen	122	0,9002	2,8876
„ 6 „	122	0,9003	2,8879
„ 9 „	122	0,9004	2,8878
„ 11 „	122	0,9002	2,8876

Tabelle 24. Lösungsmittel: Alkohol.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	185		0,9528
nach 5 Minuten . .	187		
„ 10 „ . .	187		
„ 25 „ . .	187	0,9446	
Nach 3 Tagen	185	0,9445	0,9526
„ 6 „	185	0,9444	0,9525
„ 9 „	185	0,9443	0,9524
„ 11 „	185	0,9446	0,9525

In der vorstehenden Versuchsreihe zeigt die Chloroformlösung eine nur unbedeutende Differenz der Anfangs- und Endkonstante. Die ätherische und alkoholische Lösung sind im wesentlichen unverändert geblieben, ein Zeichen, daß der ursprüngliche Zustand des Esters von 0° in der Lösung von 0° erhalten bleibt.

Stellt man beispielsweise einen Vergleich der Zahlenwerte der beiden Chloroformlösungen der Versuche III 0° und IV 0° an, so ergeben sich folgende Differenzen der Reibungskonstanten:

III (0°).		IV (0°).	
Anfangskonstante	= 2,4544	Anfangskonstante	= 2,3385
Endkonstante	= 2,3431	Endkonstante	= 2,3323
	— 0,1113		— 0,0062

Man kann aus der kleinen Tabelle ersehen, daß der Betrag der Ketisierung des Esters bei Versuch III (0°) 18mal größer ist als bei Versuch IV (0°). Es ist der niedrigste Wert, den die Chloroformlösung in den vier Versuchsreihen aufweist. Es wird also bei III (0°) ursprünglich mehr aci-Form vorgelegen haben, als bei IV (0°). Das ist eine ausgezeichnete Bestätigung der vorher gefundenen Resultate. Es wurde eben die relativ größere Menge aci-Form des Esters von 25° durch die ketisierende Wirkung des Chloroforms allmählich in die Ketoform übergeführt Bei Versuch IV (0°), für den gleich ein Ester von

0° verwendet wurde, war bereits von Ursprung an mehr Ketoester vorgebildet, es brauchte also das Chloroform nicht so viel zu ketisieren.

IV. Versuchsreihe (25°).

Konstante Aufbewahrungstemperatur 25°. Versuchstemperatur 25; die Mischung ebenfalls bei 25°. Die Zwischenzeit bis zur ersten Bestimmung betrug 5 Minuten.

Tabelle 25. Lösungsmittel: Chloroform.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	$70^3/_5$		1,9048
nach 5 Minuten . . .	71		
„ 10 „ . . .	$70^3/_5$		
„ 20 „ . . .	70		
„ 35 „ . . .	70	1,1947	
„ 60 „ . . .	$70^2/_5$		
Nach 3 Tagen	71	1,1948	1,9072
„ 6 „	70	1,1947	1,8963
„ 9 „	70	1,1948	1,8963
„ 11 „	70	1,1946	1,8963

Tabelle 26. Lösungsmittel: Benzol.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	97		
nach 5 Minuten . . .	98		
„ 10 „ . . .	$97^2/_5$		
„ 20 „ . . .	$97^2/_5$		
„ 35 „ . . .	$97^2/_5$	0,9572	1,5544
„ 60 „ . . .	98		
Nach 3 Tagen	98	0,9571	1,5544
„ 6 „	97	0,9572	1,5386
„ 9 „	97	0,9570	1,5382
„ 11 „	97	0,9570	1,5382

Tabelle 27. Lösungsmittel: Äther.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	91		2,6286
nach 5 Minuten . . .	91		
„ 10 „ . . .	91		
„ 20 „ . . .	$90^2/_5$		
„ 35 „ . . .	90	0,8876	
„ 60 „ . . .	90		
Nach 3 Tagen	92	0,8877	2,6754
„ 6 „	94	0,8875	2,7329
„ 9 „	94	0,8876	2,7329
„ 11 „	94	0,8875	2,7329

Tabelle 28. Lösungsmittel: Alkohol.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	$110^1/_5$		0,9327
nach 5 Minuten . . .	$114^3/_5$		
„ 10 „ . . .	$116^3/_5$		
„ 20 „ . . .	$116^3/_5$		
„ 35 „ . . .	$116^3/_5$	0,9459	
„ 60 „ . . .	117		0,9902
Nach 3 Tagen	117	0,9460	0,9904
„ 6 „	118	0,9457	0,9985
„ 9 „	118	0,9458	0,9985
„ 11 „	118	0,9458	0,9985

In dieser Versuchsreihe bei 25° zeigen die Chloroform- und Benzollösung gleiche Abnahmen, die ätherische und alkoholische Lösung größere Zunahme.

Im Vergleich zu den Werten des analogen Versuches III (25°) zeigt die Chloroformlösung eine erheblich geringere Abnahme, die Differenzen der Benzollösungen sind nahezu gleich. Die Zunahme der ätherischen Lösung ist um die Hälfte geringer als die des analogen Versuches der ätherischen Lösung bei 25°; ferner ist die Zunahme der alkoholischen Lösung eine erheblich größere, als die der analogen alkoholischen Lösung bei III 25°.

Ich möchte abermals nicht unterlassen, auf das schnelle

Anwachsen der Reibungswerte bei der alkoholischen Lösung hinzuweisen und zwar um so mehr, da das Steigen verhältnismäßig sehr schnell erfolgt. Es zeigt sich also, daß die Resultate der Versuchsreihen III 25° und IV 25° verschieden sind, und diese Differenzen kann nur der Zustand des Esters vor dem Übergang in den gelösten Zustand bedingen.

Charakterisiert man kurz das Verhalten des Acetessigesters in Lösungen, so kommt man zunächst zu dem Resultat, daß es wirklich Lösungsmittel gibt, die umlagernde Kraft besitzen, und daß die tautomeren Umwandlungen innerhalb dieser Medien nicht mit unmeßbarer Geschwindigkeit verlaufen, sondern daß die Umlagerungen mit der Zeit fortschreitend sind, welche wiederum nur mit der Existenz zweier Acetessigesterformen vereinbart werden können. Der mehr oder weniger schnell eintretende Gleichgewichtszustand hängt von der Natur des Mediums vollständig ab, aber der Vorgang wird dann erst stationär, wenn wahrscheinlich die eine Form zum weitaus größten Teile in die andere desmotrope Form übergeführt ist, also Keto- in die aci-Form und umgekehrt erfolgt ist. Die Lösungen dürften sich demnach auch eignen, quantitativ die Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen, wieviel Prozent des gelösten Körpers in jeder gegebenen Konzentration und in jedem Zeitmoment durch das betreffende Lösungsmittel umgewandelt worden ist. Alkohol enolisiert fortschreitend bei 25°, er enolisiert aber bei 0° stärker als bei 25°, d. i. Alkohol begünstigt bei höherer Temperatur die Ketoform.

Äther enolisiert bei 25°, er enolisiert aber bei 0° schwächer als bei 25°, d. i. Äther begünstigt bei höherer Temperatur die aci-Form.

Bei den Benzol- und Chloroformlösungen treten ausschließlich und ohne besondere nennenswerte Schwankungen die Eigenschaften zu Tage, die Stobbe[1]) den Lösungsmitteln in seinen aufgestellten Thesen zuschreibt, d. i. entweder konservieren sie den jeweiligen Zustand des Esters oder sie wirken als Katalysatoren im entgegengesetzten Sinne, sie ketisieren.

[1]) Ann. d. Chemie 326, 360.

Es sei hier bei dieser Gelegenheit gleich bemerkt, daß nach meinem Dafürhalten und Beobachten fast jeder Acetessigester seine individuelle Eigenart besitzt, die, je nach den Bedingungen z. B. Temperaturen, bei denen er vor dem Versuche aufbewahrt wird, dann auch der Lösung mehr oder weniger ihren eigenartigen Charakter verleiht.

Die Schwankungen und Unregelmäßigkeiten bei nicht konstanter Aufbewahrungstemperatur lassen sich durch die abwechselnden Temperaturdifferenzen sehr wohl erklären.

4. Einwirkungen verschiedener Katalysatoren auf den Acetessigester.

Der Gleichgewichtszustand wird dynamisch aufgefaßt, d. h. man betrachtet ihn als dadurch bedingt, daß in der Zeiteinheit ebenso viel vom Stoffe A in den Stoff B umgewandelt wird, als vom Stoffe B in den Stoff A. Dies würde durch die einfachste Formel ausgedrückt lauten:

$$CA = KC_B$$

Diese Vorstellung liegt der kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes zugrunde.

Da nun der Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur ein allelotropes Gemisch von Keto- und Enolester ist, so müßte bei Zusatz einer katalytisch wirkenden Substanz, welche auf die eine der desmotropen Formen einwirkt, der Gleichgewichtszustand plötzlich gestört werden und die Konstanten müßten infolge einer Beeinflussung der Geschwindigkeit der Herstellung des Gleichgewichtes eine ziemliche Änderung erfahren. Denn das Kennzeichen der katalytischen Vorgänge besteht nach Ostwald[1]) darin, daß durch Zufügung des katalysierenden Stoffes die Geschwindigkeit, mit welcher ein gegebenes Gebilde seinen Gleichgewichtszustand erreicht, mehr oder weniger erhöht wird. In vielen Fällen ist ohne katalysierenden Stoff die Geschwindigkeit experimentell von Null nicht zu unterscheiden, sodaß die Reaktion, durch welche der endliche Gleichgewichtszustand hervorgebracht wird, ohne den Katalysator überhaupt

[1]) Ostwald, II, 1.

nicht meßbar eintritt. Die als Katalysatoren wirkenden Stoffe befinden sich nach Ablauf der Reaktion in demselben Zustande wie zu Anfang. Das Wesen katalytischer Vorgänge ist somit als eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch einen der anwesenden Stoffe ohne Änderung von dessen Menge aufzufassen. Von Schaum[1]) sind speziell für die beiden Formen des Acetessigesters ungefähr diese Anschauungen in einer Erwiderung an Schiff bereits niedergelegt. Die von mir angewandten Katalysatoren sind in drei Kategorien eingeteilt:

1. nach Alkoholen; 2. nach Säuren; 3. nach Basen.

Der Ester für diese Versuche war aus der Fabrik Kahlbaum. er wurde, um ihn säurefrei zu erhalten, drei Tage über ausgeglühtem K_2CO_3 getrocknet und im Vakuum destilliert. Es wurden jedesmal 6 ccm Acetessigester mit 0,00150 Mol. des betreffenden Katalysators gemischt, von der Gesamtmenge wurden dann 5 ccm zur Bestimmung herauspipettiert. Die zugesetzten Mengen dieser katalytisch wirkenden Substanzen hat die Dichte des Esters an sich nicht wesentlich geändert. Die Versuchsdauer betrug jedesmal 8 Stunden, während deren Verlauf regelmäßig 15—20 Messungen angestellt wurden.

Da bereits die Wirkung des Äthylalkoholes, dessen umlagernde Wirkung Stobbe als katalytisch bezeichnet hat, in verschiedenen Konzentrationen dargetan ist, und um so schärfer hervortrat, je mehr umzulagernde Masse vorhanden war, so war es angebracht, die Konzentrationen der Lösungsmittel — der Katalysatoren — noch mehr zu verringern und nachzuforschen, ob Spuren dieser beigemengten Lösungsmittel auch in meßbarer Zeit irgendwelche Wirkung hervorrufen würden. Den Äthylalkohol habe ich, weil er in den Lösungen einige Komplikationen und Unregelmäßigkeiten bedingte, allein gestellt:

Versuche:

K. o. K. = Konstante ohne Katalysator.
K. m. K. = Konstante mit Katalysator.
D % = die Prozente des Wachstums.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31b, 1964.

Name	K. o. K.	K. m. K.	D %
Äthylalkohol (96 %)	148	144	— 2,9
Äthylalkohol (99,8 %	146	147	+ 0,7

Mit verdünntem Alkohol zeigt der Wert wie bei anderen vorhergehenden Konzentrationsverhältnissen ebenfalls Anomalien. Der Anfangswert war um 2 % höher, es erfolgt dann eine Abnahme der Werte bis zum negativen Wert, der auf eine Ketisierung schließen läßt. Der konzentriertere Alkohol verursachte keine Störungen, er bewirkte eine kleine Zunahme des Reibungswertes. Aus diesen beiden Versuchen sind natürlich keine bestimmten Schlußfolgerungen zu ziehen, da vielleicht die auch hier auftretende negative Reibung störend gewirkt hat.

Einwirkung verschiedener Alkohole auf Acetessigester.

	K. o. K.	K. m. K.	D %	Bemerkungen
Methylalkohol	144	145	+ 0,7	innerhalb 1 Stunde um 1,4 % höher.
Propylalkohol	146	148	1,4	konstant.
Isopropylalkohol	99	99	0	Anfangswert K = 100.
prim. norm. Butylalkohol . .	155	157	1,3	konstant.
Isobutylalkohol	145	146	1	„
sek. n-Butylalkohol	146	146	0	„
tert. Butylalkohol . . . . . (Trimethylcarbinol)	98	98	0	„
prim. n-Amylalkohol	152	156	3	„
Isobutylcarbinol . . . . . $(CH_3)_2 = CH-CH_2-CH_2 \cdot OH$)	142	146	3	allmähliche Zunahme.
tert. Amylalkohol . . . . . (Amylenhydrat)	151	152	0,6	konstant.
Methylisobutylcarbinol . . . $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot CH_2-CH(OH)CH_3$	145	147	1,3	„
Methyl-β-Butylcarbinol . . . $CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{CH}-CHOH \cdot CH_3$	96	97	1	„

	K. o. K.	K. m. K.	D %	Bemerkungen
Methyl-tert. Butylcarbinol . . . $(CH_3)_3C\!>\!CHOH$ (CH_3)	146	149	2,06	konstant.
Methyl-α-Isomylcarbinol . . . . (aus Isobutylacetessigester) $(CH_3)_2\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)CH_3$	144	147	2	allmähliche Zunahme.
Heptylalkohol (n. dest.) . . .	151	154	2	konstant.
„ (fr. dest.) . . .	151	156	3,2	„
norm. prim. Octylalkohol . . $C_7H_{17}\cdot OH$	99	100	1	„
norm. sek. α-Octylalkohol . . (Caprylalkohol) $CH_3\cdot(CH_2)_5CH\cdot OH\cdot CH_3$	151	155	3,3	„

Eine besonders stark beeinflussende Wirkung von diesen Alkoholen zeigten:

prim. n-Amylalkohol, Isobutylcarbinol, Heptylalkohol (fr. dest.) und Capsylalkohol.

Die Werte, die sofort eine Zunahme zeigen und auch im Laufe eines Tages konstant bleiben, sprechen für Katalyse.

Einwirkung verschiedener Säuren auf Acetessigester.

Im Anschluß an die Versuche mit den Alkoholen sollte die Wirkungsweise eines Zusatzes geringer Menge von Säuren auf den Acetessigester konstatiert werden. Dieser Säurezusatz konnte zunächst bedingen:

1. eine desmotrope Umlagerung,
2. eine Spaltung in Keton, Kohlensäure, Alkohol(!),
3. eine Spaltung in Essigsäure und Alkohol,
4. Bildung von Estern aus der aci-Form und Säure.

Die aus der inneren Reibung erhaltenen Werte können natürlich keinen Aufschluß geben, welcher der drei erwähnten

[1]) Äthyläther erhöhte die Konstanten um 1,21 %. Dagegen bewirkten Benzol und Chloroform unter denselben Bedingungen keine meßbare Veränderung.

Fälle der wahrscheinlichere ist, sie sind aber doch insofern bemerkenswert, als sie zeigen, wie verschieden die einzelnen Säuren wirken.

Die angewandten Mengenverhältnisse und Versuchsbedingungen sind dieselben, wie bei den Alkoholen. Da hier verschiedene Eigentümlichkeiten und merkwürdige Schwankungen auftraten, so ist es wohl angebracht, die Einzeltabellen anzuführen.

Es kamen folgende Säuren zur Anwendung:

1. anorganische Säuren:
   a) alkoholische Salzsäure (10%),
   b) „ Schwefelsäure (10%),
   c) „ Chromsäure (10%);

2. organische Säuren:
   a) Propionsäure,
   b) Buttersäure,
   c) Essigsäure.

1. Anorganische Säuren:

a) alkoholische Salzsäure: Normal-Konstante = 147″

	sofort	=	149
nach	½ Stund.	=	145
„	1 „	=	147, 147
„	2 „	=	148, 148
„	3 „	=	150, 150 konst.

b) alkoholische Schwefelsäure: N.-Konst. = 144″

	sofort	=	142
nach	½ Stund.	=	141
„	1 „	=	146, 146
„	2 „	=	144, 144 = N.-Konst.

c) alkoholische Chromsäure: N.-Konst. = 148″

	sofort	=	150
nach	½ Stund.	=	151
„	1 „	=	152 konst.

2. Organische Säuren:

a) Propionsäure: N.-Konst. = 135″
sofort = 143
nach 50 Minuten = 151
„ 1 Stund. = 145
innerhalb 2 „ = 141, 140, 142
„ 3 „ = 145, 144
„ 4 „ = 145
„ 24 „ = 144 konst.

b) Buttersäure: N.-Konst. = 152″
sofort = 195
nach $^1/_2$ Stund. = 195
„ 1 „ = 196
„ 2 „ = 197
„ 3 „ = 161
„ $3^1/_2$ „ = 159
„ 4 „ = 160 konst.

c) Essigsäure: N.-Konst. = 122″ (I. Versuch)
sofort = 124 konst.

Essigsäure: N.-Konst. = 134″ (II. Versuch)
sofort = 145, 145
nach 45 Minuten = 149
„ 1 Stund. = 152
„ 2 „ = 139, 140
„ 3 „ = 143
„ 4 „ = 151 wird innerhalb 24 Stunden nicht konst.

Die anorganischen alkoholischen Säurelösungen scheinen ohne Einwirkung auf den Acetessigester zu sein, sie bewirken kaum eine größere Beeinflussung als Alkohol. Im Gegensatz hierzu ist das Verhalten der angeführten organischen Säuren sehr auffallend. Die Schwankungen sind so merkwürdiger Art, daß man zu der Vermutung kommt, daß höchstwahrscheinlich mehrere Reaktionen wegen des plötzlichen Steigens und des plötzlichen Fallens der Werte nebeneinander verlaufen. Am merkwürdigsten verhält sich Buttersäure. Auch Essigsäure

zeigt große Unregelmäßigkeiten, obgleich der eine Versuch ohne Schwankungen verlaufen ist.

Im allgemeinen läßt sich bei der Einwirkung von Säuren auf Acetessigester keine Schlußfolgerung ziehen, da zu komplizierte Verhältnisse auftreten.

Einwirkung verschiedener Basen auf Acetessigester.

Bei der Einwirkung von Basen auf Acetessigester muß man zwischen anorganischen und organischen Basen unterscheiden. Anorganische Basen können

1. eine desmotrope Umlagerung,
2. eine Salzbildung,
3. eine Spaltung in 2 Moleküle Säure und Alkohol und eine Ketonspaltung

hervorbringen.

Als Basen kommen hier in Betracht:

a) alkoholisches $K \cdot OH$ (10 %),
b) alkoholisches $Na \cdot OH$ (10 %).

Bei Ammoniak und bei den organischen Basen gestalten sich die Verhältnisse noch etwas anders. In diesem Falle kann die Wirkung folgende sein:

1. eine Umlagerung,
2. eine Salzbildung z. B. $C_6H_{10}O_3 \cdot NH_3$, $C_6H_{10}O_3 \cdot NH_2R$ usw.,
3. eine Spaltung,
4. bei Ammoniak, primären und sekundären Bahnen: Bildung von Imiden und Amiden.

Hier kamen folgende Basen zur Anwendung:

a) Ammoniak (alkoholisches 10 %),
b) Anilin,
c) Diäthylamin, Piperidin,
d) Trimethylamin, Triäthylamin,
e) Pyridin.

Durch die innere Reibung läßt sich hier ebensowenig wie bei den Säuren irgend einer der oben erwähnten Fälle nachweisen. Es kommt hier wiederum auf den Verlauf der Reaktionen an, d. h. ob der neue Wert sich schnell und konstant oder erst

allmählich einstellt. Nach Katalyse tendiert die sofortige und konstante, nach Salzbildung die allmähliche und schwankende Einstellung der Werte.

Zur besseren Orientierung über den Verlauf der Reaktion werde ich auch hier bei einigen Versuchen die detaillierten Tabellen anführen.

Die Versuchsbedingungen sind dieselben, wie bei den analogen Versuchen der Alkohole und der Säuren.

	K. o. K.	K. m. K.	D %	Bemerkungen:
alkohol. KOH mit 0,00150 Mol.	133	139	4,5	konstant
alkohol. KOH mit 0,0003 Mol.	135	137	1,5	1 : 3
alkohol. NaOH . .	130	151(?)	—	war nicht scharf bestimmbar, da eine trübe Abscheidung des Natriumsalzes erfolgte.

Ammoniak und organische Basen:

Ammoniak: N.-Konstante = 131"
sofort = 137" konstant.

Anilin: N.-Konstante = 133"
nach $^1/_2$ Stund. = 146"
„ 1 „ = 142, 142"
„ $1^1/_2$ „ = 144"
„ 2 „ = 144
innerhalb 3 „ = 145, 146" konstant.

Diäthylamin: N.-Konstante = 136"
sofort = 139"
nach 10 Minuten = 141"
„ 60 „ = 142"
innerhalb 4 Stunden = 145" konstant.

Piperidin: N.-Konstante = 160"
sofort = 171" konstant.

Trimethylamin: N.-Konstante = 131"
sofort = 140 konstant.

Triäthylamin: N.-Konstante = 136"
sofort = 142" konstant.

Pyridin: N.-Konstante = 133"
zeigt keine Veränderung.

Aus diesen vorliegenden Versuchen lassen sich zwei Schlußfolgerungen ziehen:

Es kann bei der alkoholischen K · OH und bei dem alkoholischen Ammoniak und bei Trimethylamin auf eine katalytische Wirkung genannter Stoffe geschlossen werden, da der höhere Reibungswert — also eine plötzliche Geschwindigkeitsänderung nach der aci-Form — sofort sich zeigte und auch die Werte ohne Schwankungen im Laufe eines Tages konstant blieben. Dagegen deuten die Resultate der Tabellen von Anilin, Diäthylamin, Piperidin und Triäthylamin mehr auf eine chemische Wirkung hin, — auf die Bildung neuer Verbindungen — da die Zunahme allmählich erfolgt und sich erst gegen Ende der Versuchszeit konstant einstellt. Es mag hier noch angeführt werden, daß die rein chemische Methode durch Addition von Aminen an tautomere Substanzen, wodurch identische Additionsprodukte entstehen, keine Unterscheidung der beiden Esterformen gestattet.

5. Verschiedene Versuche mit erhitztem Acetessigester bei verschiedenen Temperaturen.

Da bei meinen vorhergehenden Versuchen mit Estern, welche direkt nach der Destillation bei 25° bezw. 0° untersucht wurden, sich Verschiedenheiten in den Reibungswerten zeigten und auch ferner wiederholt die Beobachtung gemacht worden war, daß das Gleichgewichtsverhältnis der tautomeren flüssigen Substanzen sich mit der Temperatur ändert und deren Gleichgewichtszustand namentlich bei niedriger Temperatur nicht unmittelbar erreicht wird, sondern sich erst im Verlaufe einiger Zeit herstellt, so habe ich mittels innerer Reibung auf Grund der erhaltenen Resultate eine Erklärung und Schluß-

folgerung über das Verhalten des Acetessigesters bei verschiedenen Temperaturen zu geben versucht.

Es sind über den Einfluß der Temperatur auf den Acetessigester Ansichten von verschiedenen Forschern ausgesprochen, so von Schenk und Ellenberger[1]), von W. Wislicenus[2]), dann von Traube[3]) und Knorr[4]), die beiden letzteren Forscher erörtern besonders das Verhalten des festen Acetessigesters, der später abgehandelt werden soll.

Versuche.

I. Bestimmung der inneren Reibung eines vorher auf 100° erhitzten Esters bei 25° (Versuchstemperatur).

a) Der Ester war vorher längere Zeit mit trockenem K_2CO_3 behandelt, im Vakuum destilliert und dann drei Tage bei nicht konstanter Temperatur luftdicht verschlossen aufbewahrt worden.

Die Durchflußzeit des nicht erhitzten Esters betrug 111 Sekunden. Der Ester wurde hierauf 2 Stunden auf 100° erhitzt und dann nach $^1/_4$ Stunde im Thermostaten bei 25° bestimmt. Der Anfangswert zeigte eine Zunahme von 6 Sekunden = 117 Sekunden (5 %), der Wert reduzierte sich innerhalb 6 Stunden mit einigen Schwankungen auf 114 Sekunden.

b) Bestimmung bei 0°.

Die Durchflußzeit des Esters bei 0° betrug 165 Sekunden. Der Ester wurde auf 100° erhitzt und ebenfalls nach $^1/_4$ Stunde bestimmt; er zeigte innerhalb 20 Minuten eine Zunahme von 5 Sekunden = 170 Sekunden, doch bereits nach 1 Stunde erreichte der Ester dann die N-Konstante, die sich während des ganzen Tages nicht veränderte. Also selbst bei 0° ist noch, wenn auch nur für kurze Zeit, eine Zunahme zu konstatieren, die dann infolge der niederen Temperatur bedeutend schneller als bei 25° verschwindet.

Ein anderer Versuch unter denselben Bedingungen, der aber erst nach 30 Minuten zur Ausführung gelangte, zeigte sofort die N-Konstante, die natürlich unverändert blieb. Es

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 3452.
[2]) Über Tautomerie 1897, Ahrens, chem.-techn. Vorträge.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1715.
[4]) Ann. d. Ch. 293, 91.

ist wohl bei letzterem Versuche, ohne sich leeren Vermutungen hinzugeben, anzunehmen, daß bereits während dieser Zeit die Umwandlung sich vollzogen hatte. Die Versuche lassen den bestimmten Schluß folgern, daß durch das Erhitzen des Esters die aci-Form entstanden ist. Jedoch durch die sofortige Abkühlung auf 25° resp. auf 0° geht größtenteils die aci-Form in die ursprüngliche andere desmotrope Form zurück, und es sind, da dieser Prozeß allem Anscheine nach schnell erfolgt, größere numerische Werte nicht festzuhalten.

c) Bestimmung eines vorher nicht erhitzten Esters bei 0°.

Die Durchflußzeit des Esters war 179 Sekunden. Der Ester wurde eine $^1/_2$ Stunde im schmelzenden Eis aufbewahrt und dann bestimmt. Die einzelnen Werte sind untereinander nur wenig differenziert, die Gesamtdifferenz betrug —2 Sekunden; die Konstante stellte sich aber allmählich wieder ein zu $178^2/_5$ Sekunden, die selbst während 24 Stunden im Eis nicht verändert wurde. Hier tritt nicht die Erscheinung der Zunahme und des plötzlichen Abfallens der Konstanten ein, abermals ein deutlicher Beweis, daß durch die Erhitzung des Esters eine bestimmte Form und zwar die aci-Form gebildet worden ist.

Es stand nun eine weitere Frage im Vordergrund des Interesses, welche Veränderungen und dadurch bedingte Erscheinungen wird der Acetessigester durch Erhitzen auf höhere Temperaturgrade zeigen? Es wurden zahlreiche diesbezügliche Versuche in mannigfacher Ausführung vorgenommen, deren zuweilen recht merkwürdige aber doch äußerst interessante Resultate folgen sollen.

Die folgenden Versuche wurden in zwei Kapillaren ausgeführt, deren Konstante vorher für einen Ester bestimmt worden war, der getrocknet, destilliert und drei Tage bei konstanter Temperatur 25° aufbewahrt worden war. Ich nenne die Durchflußzeiten für jede der Kapillaren die Normal-Durchflußzeit. Die Erhitzung des zu prüfenden Esters wurde in einem Beckmann'schen Siedepunktsapparat mit Steigrohr und Normalthermometer vorgenommen. Die Zeit des Erhitzens bei dem angegebenen Temperaturgrad betrug immer 15 Minuten. Der erhitzte Ester wurde dann auf 25° abgekühlt, 5 ccm herauspipettiert und die innere Reibung parallel in den zwei

obigen verschiedenen Kapillaren bestimmt. Die Versuche erstreckten sich in jedem Falle auf einen Zeitraum von 3 Stunden, innerhalb dessen 6—8 Bestimmungen ausgeführt wurden, bis entweder die N-Konstante erreicht wurde, oder ein bestimmter Wert konstant blieb.

Bei dem I. Versuche, der mit A und B bezeichnet wird, wurde ein Acetessigester verwendet, der getrocknet, destilliert und drei Tage bei konstanter Temperatur aufbewahrt worden war.

Bei dem II. Versuche, der mit A_1 und B_1 bezeichnet wird, kommt ein Ester zur Anwendung, der sechs Tage bei konstanter Temperatur 25° aufbewahrt worden war.

Zur besseren Übersicht gebe ich die parallelen Versuche nebeneinander nach den einzelnen Bestimmungszeiten geordnet in Einzeltabellen an:

1. Bestimmung nach 10 Minuten:

T N-Konst.	A 136″	B 187″	A_1 149″	B_1 205″
auf 50°	—	—	—	—
„ 100°	140	192	153	207
„ 125°	143	201	151	206
„ 138°	150	200	148	202
„ 155°	156	206	159	207
„ 170°	148	199	159	208
„ 180°	147	197	161	208

2. Bestimmung nach 20 Minuten:

T N-Konst.	A 136″	B 187″	A_1 149″	B_1 205″
auf 50°	—	—	—	—
„ 100°	140	193	157	208
„ 125°	146	200	150	202 $^2/_5$
„ 138°	150	200	154	206
„ 155°	157	207	155	206
„ 170°	148	199	159	208
„ 180°	147	197	161	210

3. Bestimmung nach 45 Minuten.

T N-Konst.	A 136"	B 187"	A_1 149"	B_1 205"
auf 50°	—	—	—	—
„ 100°	141	194	152	$208^3/_5$
„ 125°	146	200	150	$202^2/_5$
„ 138°	150	200	154	206
„ 155°	—	—	152	205
„ 170°	148	199	159	208
„ 180°	147	197	160	209

4. Bestimmung nach 60 Minuten.

T N-Konst.	A 136"	B 187"	A_1 149"	B_1 205"
auf 50°	—	—	—	—
„ 100°	141	194	152	$208^3/_5$
„ 125°	146	200	150	$202^2/_5$
„ 138°	150	200	154	206
„ 155°	158	206	152[1])	203
„ 170°	148	199	159	208
„ 180°	147	197	161	209

Wie aus vorstehender Tabelle ersichtlich ist, haben sowohl der 3 Tage lang als auch der 6 Tage lang bei 25° konstant aufbewahrte Ester durch Erhitzen auf höhere Temperatur eine Reibungszunahme erfahren, der Wert steigt an für die vorher von 100—155° erhitzten Ester, und zwar ist diese Zunahme bei dem erstgenannten Ester relativ höher als bei dem zweiten, da letzterer die doppelte Zeit bei konstanter Temperatur aufbewahrt wurde. Man darf ferner nicht unberücksichtigt lassen, daß jedenfalls die Versuche bei Beibehaltung der Erhitzungstemperatur noch größere Differenzen ergeben haben würden; denn die Versuchstemperatur 25° übt hier im Gegensatz zu den hohen Temperaturen eine entgegengesetzt beeinflussende Wirkung aus. Wird dagegen der Acetessigester noch auf 170° oder gar bis zu seinem Siedepunkte, ohne destilliert zu werden, erhitzt, dann erhält man

[1]) Nach 3 Stunden.

Reibungswerte, die zwar höher sind als die N-Konstante, aber weit niedriger als diejenigen der vorher auf 100—155° erhitzten Ester. Der Abfall der Werte zwischen den beiden Temperaturgraden 155—170° beträgt beispielsweise —7,5 % und die Differenz der von 170° und der N-Konstante bei 25° +9 %.

Die Versuche lehren also, daß der Ester sich beim Erhitzen von 100—155° anders verhält, d. h. es erfolgt eine Umwandlung in die aci-Form; die Enolisierung hingegen nimmt ab für die Temperatur von 170—180°, aber nicht so viel, als wenn er vollständig in die Dampfform übergegangen und wieder kondensiert worden wäre. Denn die früheren Versuche haben gezeigt, daß ein frisch destillierter Ester, d. h. also ein vorher im Gaszustand gewesener immer die niedrigste Reibung zeigt, demnach weniger aci-Ester enthält und es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Neigung zur Ketisierung nicht nur beim vollständigen Übergang in den Dampfzuztand besteht, sondern schon in der Nähe des Siedepunktes.

Der kritische Punkt des zweiten Esters liegt annähernd bei 138°, von da ab beginnt eine allmähliche Zunahme. Ich führe diese Verschiedenheit dieses Esters, wie schon erwähnt, auf dessen längeres Aufbewahren bei 25° zurück.

6. Versuche mit festem Acetessigester.

Obwohl über den flüssigen Acetessigester fast ungezählte Untersuchungen und Abhandlungen erschienen sind, ist dem festen Acetessigester bis jetzt merkwürdigerweise recht wenig Beachtung geschenkt worden, nur Traube[1]) und Knorr[2]) haben einmal (in geteilten Ansichten) desselben Erwähnung getan, der erstere von beiden Forschern hält den Acetessigester für die reine Ketoform, letzterer spricht dem festen Ester keine bestimmte Struktur zu, hebt aber hervor, daß den festen tautomeren Substanzen, entgegen der Ansicht Laars stets eine bestimmte Struktur zuzuerkennen ist. Das ist so ungefähr alles, abgesehen von einigen kolorimetrischen Reaktionen, die Traube noch mit dem festen Ester angestellt hat, was über den festen Acetessigester veröffentlicht worden ist.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1715 ff.

[2]) Ann. d. Chemie 293, 91.

Ich habe mich infolgedessen etwas eingehender mit dem festen Acetessigester beschäftigt und muß gestehen, daß sein Verhalten und seine Reaktionen ein eingehenderes Studium als lohnend und aussichtsreich erscheinen lassen. Die innere Reibung hat sich auch hierbei als vorzügliches Hilfsmittel zum Nachweis seiner Konstitution erwiesen.

Flüssiger Acetessigester wird in einem Äther-Kohlensäuregemisch fest (im Gegensatz zu der Veröffentlichung von Altschul und B. v. Schneider[1]), die den Acetessigester bei — 80° nicht kristallinisch erhalten konnten); den Schmelzpunkt[2]) habe ich bei — 47° gefunden. Seine Kristalle sind von schön ausgeprägter radialer, warzenähnlicher Struktur.

Versuche:

Acetessigester wurde destilliert und seine Reibung bei 25° bestimmt, hierauf in der Kapillare auf — 80° abgekühlt, nach 10 Minuten hatte dieser Ester eine feste Struktur erhalten. Die den festen Ester enthaltende Kapillare wurde dann in den Thermostaten von 25° gebracht und die Bestimmungen nach den in der Tabelle angeführten Zeiten ausgeführt:

Versuchstemperatur 25°.

N-Konstante	Kap. A 150	Kap. B 205
1. Bestimmung nach 5 Minuten . .	147	202
„ 10 „ . .	148	204
„ 15 „ . .	149	$204^3/_5$
„ 20 „ . .	**150**	**205**

Nachdem die Konstante nach 20 Minuten erreicht war, wurde der Ester zum zweiten Male zum Erstarren gebracht:

N-Konstante	Kap. A 150	Kap. B 205	
1. Bestimmung nach 5 Minuten	146	202	
„ 10 „	149	204	Hier war die Konstante bereits nach 15 Minuten erreicht.
„ 15 „	**150**	**205**	

[1]) Ztschr. f. phys. Chemie XVI, 25.

[2]) Über den Schmelzpunkt des Acetessigesters ist bis jetzt noch keine Angabe in der Literatur enthalten.

Versuchstemperatur 0°.

Dieser Versuch wurde mit getrocknetem und destilliertem Ester ausgeführt, der nach der Destillation 3 Tage bei konstanter Temperatur 25° aufbewahrt wurde. Die Konstante dieses Esters wurde dann bei 0° bestimmt; in der Kapillare wurde wiederum der Ester bei — 80° zum Erstarren gebracht und dann in dem Thermostaten von 0° nach den in der Tabelle angegebenen Zeiten untersucht:

N-Konstante	Kap. A 239	Kap. B 162
1. Bestimmung nach 5 Minuten . .	235	157
„ 10 „ . .	235	157
„ 20 „ . .	237	160
„ 30 „ . .	237	161
„ 45 „ . .	**239**	**162**

II. Versuch bei Versuchstemperatur 0°.

Dieser Versuch wurde mit einem frisch destillierten Ester sofort ausgeführt:

N-Konstante	Kap. A 261	Kap. B 176
1. Bestimmung nach 5 Minuten . .	256	172
„ 10 „ . .	256	172
„ 20 „ . .	256	172
„ 30 „ . .	257	172
„ 45 „ . .	257	172
„ 60 „ . .	258	174
„ 90 „ . .	258	174
„ 150 „ . .	259	175
„ 180 „ . .	259	175

Nach drei Stunden hat sich hier ein Gleichgewichtszustand eingestellt, ohne aber die N-Konstante zu erreichen. Obwohl bei den Versuchen bei 25° ein Temperaturunterschied von 105° vorliegt, so kann doch noch eine erhebliche Differenz der Reibungswerte festgehalten werden, die, wenn auch sehr schnell,

aber doch nicht mit unmeßbarer Geschwindigkeit durch die verhältnismäßig hohe Temperatur ausgeglichen wird.

Die hier auftretenden Unterschiede sind nicht auf Versuchsfehler, ebensowenig auf Temperaturdifferenzen zurückzuführen, da sonst die Durchflußzeit eine weit größere sein müßte, sondern aus den erhaltenen Resultaten kann man mit Gewißheit folgern, daß der Ester nach dem Übergang in die feste Form ketisiert worden ist. Die Rückverwandlung in den Zustand vor der Abkühlung erfolgt in verhältnismäßig kurzer Zeit. Beim Erwärmen auf 25° ist bereits nach 20 Minuten die Rückverwandlung vollzogen, beim Erwärmen auf 0° erst in 45 resp. in 180 Min. Es ist demnach bei 25° die Reaktionsgeschwindigkeit d. h. die Umwandlung von Keto in die aci-Form nach den allgemeinen Gesetzen vergrößert.

Bei 0° geben die Versuche ein noch deutlicheres Bild von der Konstitution des festen Acetessigesters, weil hier die Umlagerungen sich naturgemäß viel langsamer vollziehen. Um zu prüfen, ob eine Nachwirkung bei der Abkühlung sich einstellt, wurde eine auf — 80° abgekühlte Esterprobe bei 0° untersucht, nach Erreichung der N-Konstante bei 0° wurde die innere Reibung bei 25° bestimmt, der Versuch ergab keine Veränderung des Wertes der ursprünglich bestimmten Konstante bei der Temperatur 25°.

Daß in der Tat in der festen Struktur des Acetessigesters die Ketoform vorzuliegen scheint, kann auch noch indirekt aus einer anderen Erscheinung gefolgert werden. Wird nämlich ein frisch destillierter Ester bei — 80° abgekühlt, so erstarrt er bereits nach 10 Minuten, dagegen war ein Ester, der 4 Tage bei konstanter Temperatur 25° aufbewahrt worden war, nach 30 Minuten noch nicht fest. Bei dem ersteren Ester war bereits relativ mehr Keto nach der Destillation vorhanden, als bei dem zweiten Ester. Wird fester Acetessigester in den vorher abgehandelten vier Medien aufgelöst und die innere Reibung der Lösungen bestimmt, so treten im wesentlichen dieselben Erscheinungen auf, wie wenn anfangs flüssiger Ester angewendet wurde. Hieraus kann man schließen, daß die Wirkung der Lösungsmittel die gleiche ist, ob der Ester vor der Lösung gasförmig, flüssig oder fest war.

7. Verhalten des festen Acetessigesters gegen Katalysatoren.

Da in einem der vorhergehenden Kapitel dargetan ist, daß der flüssige Ester durch einige Substanzen katalytisch enolisierend beeinflußt wird, so lag es nahe, dieselben Stoffe auch mit dem festen Ester zusammen zu bringen. Ich verwendete hierzu als Katalysatoren: Heptylalkohol, Oktylalkohol, Isobutylcarbinol und Anilin. Die zugesetzten Mengen sind dieselben, wie die bei dem vorher erwähnten Kapitel.

Es wurde hierzu ein frisch destillierter Acetessigester benutzt. Die Versuche sind folgende:

Bestimmung bei 25°.

	Kap. I	Kap. II	Kap. III	Kap. IV [1]	
Ohne Katalysator . .	147	202	151	120	N-K.
mit Katalysator (sof.)	150	205	153	124	
nach 5 Minuten	$150^{3}/_{5}$	205	155	125	
„ 10 „	151	205	155	126	konst.

Die Kapillaren wurden auf —80° abgekühlt, die Mischungen wurden sämtlich fest.

Bestimmung wiederum bei 25°.

	Kap. I	Kap. II	Kap. III	Kap. IV	
Bestimmung nach 5 Min.	147	202	150	126	sofort die Konst.
„ 10 „	150	203	153	—	erreicht.
„ 15 „	151	205	155	—	

Diese Versuche liefern einerseits eine neue Erscheinung, andererseits bestätigen sie eine schon vorher ausgesprochene Vermutung. Zunächst bewirken die drei Alkohole eine Enolisierung des flüssigen Esters, wie schon vorher nachgewiesen ist. Wird der auf diese Weise enolisierte Ester bei Gegenwart der Katalysatoren auf —80° abgekühlt, so wird er fest. Der erstarrt gewesene Ester zeigt dann bei der Bestimmung bei 25° zunächst einen Reibungswert, als ob die Katalysatoren

[1]) Die Kapillaren entsprechen in der Reihenfolge den oben angeführten Alkoholen: Heptylalkohol Kap. I etc.

überhaupt nicht vorhanden wären, jedoch bereits nach einigen Minuten bekommt der Ester denselben höheren Wert wie bei der ersten Bestimmung mit Katalysatoren bei 25°. Ganz anders verhält sich Anilin. Der mit Anilin versetzte Ester zeigt sofort nach der Abkühlung bei der Bestimmung bei der Versuchstemperatur 25° seinen höchsten Wert, den er vorher gehabt hatte. Dies beweist also, daß Anilin chemisch auf den Acetessigester eingewirkt und die entstandene neue Verbindung auch bei der Abkühlung neben festem Ester sich erhalten hat, eine Bestätigung der früher ausgesprochenen Vermutung[1]) bei der Einwirkung von Anilin auf flüssigen Acetessigester.

Bei den Alkoholen findet also in der Tat eine katalytische Wirkung statt, die aber bei tiefer Temperatur zu Null reduziert wird.

8. Die Molekulargewichtsbestimmung des Acetessigesters bei —80°.

Es könnte nun nach den Versuchen, die den Acetessigester in seiner festen Form als Ketoform erkennen ließen, der berechtigte Einwand erhoben werden, ob überhaupt der feste Ester eine bestimmte desmotrope Form repräsentiert oder nur infolge der sehr niedrigen Temperatur eine Molekularaggregation, also nicht mono-, sondern polymolekular auftritt. Diesen erhobenen Einwand konnte nur eine Molekulargewichtsbestimmung des Esters bei tiefer Temperatur entkräften.

Da es wohl die erste Molekulargewichtsbestimmung ist, die mit dem Acetessigester bei —80° ausgeführt wurde, und da bei dieser Bestimmung auch einige experimentelle Schwierigkeiten überwunden werden mußten, so ist es vielleicht des näheren Interesses wegen angebracht, etwas eingehender diese Molekulargewichtsbestimmung zu behandeln.

Die Apparatur war folgende:

1. Eine große ca. 30 cm lange und 10 cm weite Dewar-Röhre in Watteisolierung;

2. ein Pentan-Thermometer in $^1/_{100}{}^0$ eingeteilt;[2])

3. das kryoskopische Gefäß bestand aus zwei aneinander-

[1]) Seite 48.

[2]) Von der Firma Dr. Siebert u. Kühn, Kassel.

geschmolzenen Glasmänteln, deren äußerster auf 40 cm Quecksilberdruck evakuiert war; ein zu niedriges Vakuum bedingt zu geringes Leitvermögen, und ein überhaupt Nichtevakuieren hat zu schnelles Fallen der Thermometerflüssigkeit zur Folge. Dieser angegebene Evakuationsgrad wurde durch wiederholt angestellte Experimente als der praktischste gefunden;

4. ein magneto-elektrisch betriebener Rührer,[1]) — nach Angabe von Beckmann — da die geringste Spur Luftfeuchtigkeit, die selbst mit einem Quecksilberluftverschluß nicht abgehalten werden konnte, eine sofortige Eisausscheidung bewirkt und den Versuch dadurch ohne weiteres als nutzlos ausschließt;

5. eine Ostwaldsche Pipette zur Einführung des Esters;

6. die Ansatzröhre des evakuierten Glasmantels wurde mit einer Chlorcalciumröhre verschlossen.

Eine der Hauptschwierigkeiten bestand darin, absolut reines Chloroform als Lösungsmittel zu erhalten. Alle Operationen, die mit demselben zur Reinigung nach angegebenen Vorschriften in der Literatur vorgenommen werden konnten, erwiesen sich als zwecklos, da die Schwankungen der Temperatur immer noch, wenn auch minimale, Verunreinigungen anzeigten.

Zuletzt, nachdem ich bereits die Unausführbarkeit einer derartigen Bestimmung einzusehen geglaubt hatte, benutzte ich das als reinstes Chloroform empfohlene, aus Salicilid-Chloroform, Anschütz, D.R.P. 70615, und dieses Chloroform erwies sich in der Tat als brauchbar, die Schwankungen traten nicht mehr auf. Man hätte eigentlich glauben sollen, die feinen Schwankungen, die ein in $^1/_{100}{}^0$ geteiltes Thermometer anzeigt, beruhten lediglich auf der großen Temperaturdifferenz der Außentemperatur und der des Äther-Kohlensäurebades, aber nach Messungen dieses Bades, das übrigens die Temperatur -95^0 hatte, mit einem Stickstoffthermometer, schwankte die Badtemperatur nur innerhalb $0{,}5^0$, eine Differenz, die durch die beiden Glasmäntel als eliminiert gelten konnte. Das Thermometer wurde Tag und Nacht in einem Äther-Kohlensäuregemisch aufbewahrt, um die Dilatationen zu verhindern,

[1]) Beschreibung in Ostw.-Luthers Physiko-chem. Mess. S. 294.

obgleich das Thermometer aus Jenaer Glas verfertigt, schon an und für sich die Abweichungen bis auf ein Minimum beschränkt. Die auftretenden Erscheinungen waren übrigens identisch mit den bei der Beckmannschen Gefrierpunktsmethode, nur daß die hier erörterte Bestimmung ca. $2^1/_2$ Stunde in Anspruch nimmt. Als nächste Aufgabe war die Bestimmung der Konstante des festen Chloroforms. Dieselbe wurde mit reinem Benzoësäureäthylester ausgeführt nach der Formel:

$$K = \frac{M \cdot \Delta \cdot L}{S}$$

worin bedeutet:

M = das Molekulargewicht des gelösten Stoffes,
Δ = die beobachtete Temperaturerniedrigung,
L = das Gewicht des Lösungsmittels in g,
S = das Gewicht des gelösten Stoffes in g.

Die angewandten Mengen des Lösungsmittels betrugen von 20—22 g. Die Mengen des zugesetzten Esters von 0,15..—0,17.. g.

Die erhaltenen Werte für die Konstanten waren:

K = 525, 515, 484, 500, 500.

Das Mittel ergibt ca. = 500.

Daß noch Schwankungen hier auftreten, die aber im wesentlichen nicht sehr ausschlaggebend sind, hat doch wohl seinen Grund in dieser noch nicht so ganz exakt ausgebildeten Methode. Die aus den Konstanten erhaltenen Molekulargewichte des Acetessigesters waren:

M = 150, 127, 118, 112.

Durch diese Molekulargewichte — das Molekulargewicht des Acetessigesters ist 130 — wäre wohl die monomolekulare Struktur des Acetessigesters[1]) als mit Bestimmtheit zu erachten bewiesen.

9. Kolorimetrische Messungen mit flüssigem und festem Acetessigester mittels ätherischer Eisenchloridlösung.

Es ist bekannt, daß chemische Reaktionen für die Konstitutionsbestimmung tautomerer Substanzen im allgemeinen als unzuverlässig zu gelten haben. Es werden als Reagenz auf die Hydroxylgruppe z. B. Essigsäureanhydrid, Säurechloride,

[1]) d. h. in Lösung befindlichen Acetessigesters.

Phenylhydrazin und Phenylisocyanat angewandt. Es sollen jedoch hier nicht die Reaktionen besprochen werden, die obige Reagentien mit tautomeren Verbindungen liefern, sondern es mag im folgenden Kapitel die Reaktion näher erörtert werden, die bereits als „typisch“ für die Unterscheidung von Keto- und Enolformen angesehen wird, nämlich die Eisenchloridreaktion, d. h. die Färbung alkoholischer Lösungen durch eine kleine Menge Eisenchloridlösung. Diese Färbung zeigen nun alle β-Diketone und β-Ketonsäureester und die entsprechenden Aldehyde, aber diese Farbenreaktion wird ausschließlich als eine Eigenschaft der Enolformen betrachtet. Es liegen viele Vermutungen und Erklärungen für diese Reaktion vor, aber es sind auch bereits einige Beispiele bekannt, welche die Zuverlässigkeit des Eisenchlorids als Enolreagenz in Frage zu stellen geeignet sind. Im allgemeinen wurde früher angenommen, daß Enolformen immer da vorgebildet sind, wo diese Eisenreaktion eintritt. W. Wislicenus[1]) zeigt eine andere Erklärung, daß nämlich durch das Eisenchlorid selbst eine rasche Umlagerung von Ketoformen in die Enolformen hervorgerufen wird. Daß man noch nicht zu übereinstimmenden Ansichten und Resultaten gekommen ist, hat seinen Grund wohl darin, daß in allen Fällen die Umlagerungsreaktionen mit unmeßbarer Geschwindigkeit verlaufen und infolgedessen genauere Beobachtungen überhaupt nicht zulassen. Knorr[2]) bemerkt, daß in einigen Fällen durch die Eisenreaktion Enolisierung bereits angezeigt wurde, bevor sich eine Änderung des Brechungsvermögens wahrnehmen ließ. W. Wislicenus[3]) faßt die Erfahrungen über die Verwendbarkeit der Eisenchloridreaktion dahin zusammen, daß sie in jenen Fällen, wo man beide Formen isolieren kann, die Enolform anzeigt und von Keto- bezw. Aldoform scharf unterscheidet, daß man aber in allen übrigen Fällen, wo es sich um offenbar labilere Gebilde handelt, die Reaktion nicht zur Konstitutionsbestimmung d. i. zur Entscheidung, ob Keto- oder Enolform vorliegt,

[1]) Über Tautomerie 1897, Chemisch-technische Vorträge, ges. von Ahrens.

[2]) Ann. d. Chemie 306, 360.

[3]) Über Tautomerie 1897, Ahrens.

benutzen darf. Daß das Eisenchlorid nicht mehr als ein besonders zuverlässiges und spezifisches Diagnostikum[1]) auf desmotrope Formen, besonders auf vorliegende Enolformen angesehen werden soll, ist nach unseren nachfolgenden, jetzigen Versuchen zu verfrüht ausgesprochen.

Vorliegende Versuche werden zur Genüge dartun, daß das Eisenchlorid seine Bedeutung zur Unterscheidung desmotroper Formen auch für labilere Gebilde noch nicht ganz verloren hat, wenn die Versuche so eingerichtet werden, daß die gegenseitigen Umwandlungen der beiden desmotropen Formen verlangsamt und mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgen.

Die Versuche mittelst innerer Reibung ergaben, daß gewisse Alkohole eine Erhöhung der inneren Reibung hervorbrachten, also enolisierend wirkten. Um nun auch noch anderweitig den Beweis der tautomerisierenden Kraft dieser Alkohole zu erbringen, wurden kolorimetrische Messungen mittelst der Eisenchloridreaktion am Acetessigester bei tiefer Temperatur vorgenommen. Da die Versuche besondere interessante Erscheinungen zeigten, so sollen sie an dieser Stelle eingehender in den Kreis der Betrachtung gezogen werden.

Knorr[2]) bemerkt in einer Abhandlung, daß die Eisenchloridreaktion nicht nur von der Natur der Substanz, sondern auch von der Art des Lösungsmittels abhängig ist, eine Beobachtung, die gebührend hervorzuheben ist. Um speziell die Alkohole heranzuziehen, so wird im allgemeinen angenommen, daß sie alle die gleiche Wirkung bei den labileren Isomeren hervorbringen, besonders Äthylalkohol ist zu kolorimetrischen Versuchen vielfach verwendet worden.

Es soll zunächst die experimentelle Ausführung der Versuche erläutert werden:

Zwei Dewarsche Gefäße werden mit Äther-Kohlensäuregemisch gefüllt.

In dem einen Gefäß werden 5 ccm einer Lösung vom Acetessigester mit Alkohol (1 Millimol. Acetessigester) 20 Minuten gekühlt (System I).

---

[1]) Brühl, Ztschr. f. phys. Chemie 51, 530.

[2]) Ann. d. Chemie 313, 181.

In dem anderen Gefäß werden 5 ccm reiner Alkohol mit einer 10 %igen ätherischen Eisenchloridlösung[1]) (1 Millimol. 10 %iger Eisenchloridlösung) 20 Minuten gekühlt (System II).

Es sollte nun zuerst gezeigt werden, in welcher Weise auf das abgekühlte System I eine Eisenchloridlösung (1 Millimol.), die nicht abgekühlt war, einwirken würde, und zweitens sollte in einem Parallelversuche dargetan werden, welche Wirkung ein vorher nicht gekühlter Acetessigester (1 Millimol.) auf das gekühlte System II ausüben würde.

Die beiden Parallelversuche wurden nun in folgender Weise angestellt:

Gleichzeitig wurden die beiden gekühlten Systeme von je einem der Beobachter aus den Dewarschen Röhren herausgenommen und ebenfalls gleichzeitig und gleichzeitig schnell mit den betreffenden Zusätzen vermengt d. h. die ätherische Eisenchloridlösung muß genau so schnell zugegeben werden als der Ester, wenn keine störenden Differenzen entstehen sollen. Die Reagenzgläser wurden hierauf langsam in gleichmäßiger Bewegung geschüttelt, um eine möglichst vollständig homogene Mischung zu erhalten. Der Beginn des Versuches, d. h. der Zeitpunkt des zuerst einfallenden Tropfens des betreffenden Zusatzes wurde von beiden Beobachtern einer dritten Person, die zwei Chronometer bediente, mitgeteilt. Bei diesen Parallelversuchen kennzeichnete sich nun die beginnende Reaktion zwischen Ester und Eisenchlorid durch das Auftreten einer Rötlichbraunfärbung der anfangs hellgelben Flüssigkeit, die sehr scharf zu erkennen war. Die Temperaturzunahme betrug während des Versuches bis zum Eintritt der Reaktion 15 —20°, die Temperatur stieg aber niemals während der Versuchszeit über — 7.5°. Der Eintritt der genannten Färbung wurde von dem Beobachter jedes der beiden Systeme der dritten Person gemeldet, die daraufhin das für jedes der beiden Systeme bestimmte Chronometer anhielt. Alsdann wurde das Fort-

[1]) Es wurde deshalb eine „ätherische“ Eisenchloridlösung verwendet, weil sie, wie ich schon mehrfach beobachtet hatte, eine weniger intensive Wirkung ausübt und bei der dann nicht noch irgend eine Beeinflussung irgend eines Alkoholes in Betracht zu ziehen war.

schreiten der Reaktion der beiden Systeme weiter beobachtet, der Fortschritt war kenntlich durch eine allmähliche Vertiefung der Farbnuance und durch einen allmählichen Übergang zum Violetten bis zur Erreichung einer Maximalfärbung, die vor Beginn der Versuche für die betreffenden Systeme mit den betreffenden Alkoholen festgestellt worden war und für den kolorimetrischen Vergleich benutzt wurde. Die Zeit bis zur Erreichung der Maximalfärbung für jedes der beiden Systeme wurde mit der Taschenuhr fixiert, die ebenfalls die dritte Person notierte. Die Versuche für jedes einzelne System wurden 5 mal hintereinander wiederholt. Auf diese Weise konnte also zunächst festgestellt werden, mit welcher Geschwindigkeit das Eisenchlorid auf vorher gekühlten und nicht gekühlten Ester bei tiefer Temperatur einwirkt. Vor den eigentlichen Versuchen wurden zahlreiche Vorversuche angestellt, um erst die experimentellen Schwierigkeiten zu überwinden und den genauen Umschlag der Farben kennen zu lernen, die eigentlichen Versuche betrugen dann weit über 100, die sehr gut verliefen. Die Versuche verdienen um so mehr Beachtung, weil es wirkliche Messungen der kolorimetrischen Reaktionen, und nicht Schätzungen sind.

Es kamen folgende Alkohole zur Anwendung: Methylalkohol, Äthylalkohol, Butylalkohol, Isobutylalkohol und Amylalkohol.

Diese Alkohole wurden sämtlich 6 Wochen über Baryumoxyd getrocknet und frisch destilliert.

Es wurden auch noch Versuche mit Propyl-, Isopropyl-, Heptyl-, Caprylalkohol angestellt, aber diese Alkohole gingen bei der erwähnten Temperatur in ein kristallinisches Gefüge über und wurden infolgedessen von der Beobachtung ausgeschlossen.

Die sämtlichen Versuche wurden von Herrn Prof. Dr. Stobbe persönlich geleitet.

Versuche:

1. Die erste Versuchsreihe wurde mit einem Ester ausgeführt, der zwei Tage nach der Destillation bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurde.

Methylalkohol: A.-T. = — 93°.

A.-T. = Anfangstemperatur. a = System I. b = System II.

V:	Eintritt der Rötlichbraunfärbung nach: für a	für b	Maximalfärbung wird erreicht nach:	
1	$44^{3}{}_{5}$"	60"	1'57"	Mittelwerte für:
2	$51^{2}/_{5}$	57"	1'45"	a = 50
3	55"	57"	1'35"	b = 55
4	49"	$53^{3}/_{5}$"	1'40"	

Äthylalkohol: A.-T. = — 93°.

V:	Eintritt der Rötlichbraunfärbung nach: für a	für b	Maximalfärbung wird erreicht nach:	
1	21"	32"	1'10"(a); 1'35"(b)	Mittelwerte für:
2	21"	$37^{3}/_{5}$"	1'30"(a)b = 2'	a = 24
3	$25^{2}/_{5}$"	$40^{1}/_{5}$"	1'20"(a); 2'05"b	b = 35
4	26"	33"	1'20"a; 1'50"b	
5	26"	$34^{3}/_{5}$"	1'25"a; 1'50"b	

Butylalkohol: A.-T. = — 93°.

V:	Eintritt der Rötlichbraunfärbung nach: für a	für b	Maximalfärbung wird erreicht nach:	
1	$18^{3}/_{5}$"	$48^{3}/_{5}$"	1'45a; 3'10"b	Mittelwerte für:
2	21"	$44^{3}/_{5}$"	1'30"a; 2'30"b	a = 20
3	19"	48"	2'10"a; 4'b	b = 47
4	20"	47"	1'40"a; 2'40"b	

Bei Isobutylalkohol treten im wesentlichen dieselben Werte auf.

Amylalkohol: A.-T. = — 93°.

V:	Eintritt der Rötlichbraunfärbung nach: für a	für b	Maximalfärbung wird erreicht nach:	
1	11"	39"	1'25"a; 2'b	Mittelwerte für:
2	$11^{2}/_{5}$"	42"	1'10"a; 1'35"b	a = 10
3	$10^{2}/_{5}$"	36"	1'15"a; 1'35"b	b = 39
4	9"	$32^{2}/_{5}$"	1'05"a; 2'b	
5	9"	$46^{2}/_{5}$"	1'05"a; 1'25"b	

II. Versuch mit einem frisch destillierten Ester:

Methylalkohol: A.-T. = —93°.

V:	Eintritt der Rötlichbraunfärbung nach: für a	für b	Maximalfärbung wird erreicht nach:	
1	$44^3/_5$"	$55^3/_5$"	2'15"a; 2'10"b	Mittelwerte für:
2	54"	61"	2'08"	a = 46
3	$51^3/_5$"	$62^3/_5$"	2'10"	b = 55
4	44"	46"	2'13"	
5	50"	55"	2'02"	
6	$43^2/_5$"	53"	2'	

Äthylalkohol: A.-T. = —93°.

V:	Eintritt der Rötlichbraunfärbung nach: für a	für b	Maximalfärbung wird erreicht nach:	
1	$31^2/_5$"	$37^2/_5$"	1'45"	Mittelwerte für:
2	31"	42"	1'40"	a = 32
3	34"	43"	1'45"	b = 40
4	34"	40"	1'35"	
5	37"	$34^3/_5$"	1'30"	
6	28"	35"	1'30"	

Butylalkohol: A.-T. = —93°.

V:	Eintritt der Rötlichbraunfärbung nach: für a	für b	Maximalfärbung wird erreicht nach:	
1	28"	47"	1'25"a; 1'50"b	Mittelwerte für:
2	26"	43"	1'10"a; 1'45"b	a = 20
3	$23^3/_5$"	45"	1'25"a; 1'45"b	b = 36
4	25"	43"	1'30"a; 2'b	

Bei Isobutylalkohol zeigen sich im allgemeinen dieselben Werte wie bei Butylalkohol.

Amylalkohol: A.-T. = —93°.

Eintritt der Rötlichbraunfärbung nach:			Maximalfärbung wird erreicht nach:	
V:	für a	für b		
1	9″	33″	50″ a; 1′25″ b	Mittelwerte für:
2	9″	$40^2/_5$″	1′a; 1′30″ b	a = 7
3	$5^3/_5$″	32″	1′30″ a; 1′50″ b	b = 34
4	8″	$38^3/_5$″	1′05″ a; 1′40″ b	
5	6″	50″	1′a; 1′30″ b	

Vergleicht man zunächst die Mittelwerte der Zahlen des Systems a, so erhält man eine konstant abfallende Reihe von Methyl- bis Amylalkohol: diese Reihe steht im umgekehrten Verhältnis zu den Molekulargewichten der Alkohole, d. h. die umlagernde Kraft der Alkohole wächst mit zunehmendem Molekulargewicht.

Die äußerste Grenze für den Eintritt der Farbreaktion überhaupt liegt im allgemeinen nicht höher als — 78°. Die Tatsache nun, daß die Eisenchloridreaktion in den verschiedenen alkoholischen Lösungen sehr verschieden schnell eintritt, deutet darauf hin, daß der Ester in den verschiedenen Lösungsmitteln sich auch in verschiedenem Zustande befindet. Da also die aci-Form die Eisenchloridreaktion gibt, so kann man aus den erhaltenen Resultaten folgern, daß der Amylalkohol diese Form am meisten begünstigt, mehr als der Äthyl- und noch mehr als der Methylalkohol. Diese enolisierende Kraft der Alkohole bei diesen tiefen Temperaturen steht im Einklang mit dem Einfluß dieser Alkohole auf die innere Reibung.

Die Mittelwerte der Zahlen des Systems b bilden ebenfalls eine abfallende Reihe, sie sind aber sämtlich erheblich höher als die des Systems a. Diese Erscheinung läßt mit Bestimmtheit folgern, daß ein Ester, der soeben in den Alkoholen aufgelöst ist, längere Zeit beansprucht, bevor die Reaktion eintritt, als ein Ester, der bereits längere Zeit mit dem Alkohol in Berührung war, wie es der Fall im System a ist. Da nun aber die beiden Vergleichssysteme a und b fast die gleiche Temperatur haben, so muß man wiederum annehmen, daß der Ester im Falle b sich in einem anderen Zustande befindet; denn der später zugesetzte Ester braucht längere Zeit, um in die aci-Form überzugehen. Es folgt ferner aus den Versuchen, daß der Ester vor dem

Lösungsvorgange weniger aci-Form enthalten haben muß, und daß erst in der Lösung die aci-Form (zum größten Teil) erzeugt worden ist. Man sieht nun um so leichter ein, daß es angebracht war, die Versuche bei tiefen Temperaturen anzustellen, denn bei höherer Temperatur ist der eigentliche Vorgang der Umwandlung infolge des momentanen Eintretens der Reaktion nicht zu beobachten.

Alle diese kolorimetrischen Versuche mit den höchstverdünnten Acetessigesterlösungen zeigen, wie selbst bei der sehr niedrigen Temperatur die Alkohole den Ester verändern. Er wird in allen Fällen enolisiert, obwohl ja gerade die tiefe Temperatur bei dem reinen Ester die Ketoform begünstigt.

Noch eine Bemerkung hierzu sei gestattet. Die kolorimetrischen Versuche bestätigen sehr schön die Molekulargewichtsbestimmung bei -80^{0}; denn wäre der Ester bei dieser Temperatur nicht monomolekular, so wären diese Reaktionen wahrscheinlich nicht so differenziert und exakt verlaufen, ja sie wären vielleicht sogar bei Vorhandensein eines polymeren Esters ausgeblieben. —

B. Versuche mit Benzoylessigester.

Nach Acetessigester tritt wohl Benzoylessigester aus der ungemein großen Anzahl von Substanzen, welche die Erscheinung der Tautomerie zeigen, in den Vordergrund des Interesses. Über diesen Ester sind, wenn auch nicht so vielfache und eingehende, aber doch auch wiederum nicht im gleichen Sinne entscheidende Untersuchungen geliefert worden. Der Benzoylessigester ist nach seinen chemischen[1]) wie physikalischen[2]) Reaktionen zu den Enolketotautomeren zu rechnen.

Schiff[3]) fixierte mit Hilfe des Benzalanilins den Benzoylessigester in seinen zwei tautomeren Formen. Drudes[4]) Beobachtungen stehen im Einklang mit der auf Grund der magnetischen Rotation von Perkin[5]) gewonnenen Ansicht,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38, 22; dies. Berichte 37, 4627; Gaz. chim. ital. 33, II; Ann. d. Chemie 323, 19; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 601.

[2]) Proceedings Chem. Soc. 21, 84; Ztschr. f. phys. Chem. 23, 317.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 601.

[4]) Ztschr. f. phys. Chemie 23, 317.

[5]) Journ. Chem. Soc. 61, 808.

daß der Ester bei gewöhnlicher Temperatur eine Mischung der Ketoform und der Enolform ist:

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ und $C_6H_5 \cdot C(OH) = CH \cdot COOC_2H_5$

und daß mit wachsender Temperatur eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach Seite der Ketoform eintritt. Ferner scheint nach Drude die Abhängigkeit der Diëlektrizitätskonstante von der Temperatur bei diesem Ester nicht in einer kontinuierlichen Änderung in einem Sinne zu bestehen, also ein abnormes Verhalten der Diëlektrizitätskonstante, das darin besteht, daß diese Konstante beim Erwärmen größer wird, während sie bei anderen Körpern fast ohne Ausnahme beim Erwärmen abnimmt. Auf weitere Untersuchungen und Vermutungen soll hier nicht näher eingegangen werden, sondern nur lediglich aus den erhaltenen Werten bei der inneren Reibung soll eine Schlußfolgerung auf die Konstitution des Esters gezogen werden. Der Reibungskoeffizient des reinen Benzoylessigesters ist annähernd 4mal größer als der des Acetessigesters, jedoch bei der Bestimmung desselben zeigten sich so große Schwankungen, daß von der Aufzeichnung eines konstanten Wertes Abstand genommen wurde, es wurden infolgedessen mit dem Ester nur Bestimmungen in Lösungen vorgenommen.

Der Benzoylessigester (v. Kahlbaum) hatte nach der Destillation bei 25° das spezifische Gewicht = 1,1150.

Benzoylessigester in Lösungen bei konstanter Aufbewahrungstemperatur 25°. Versuchstemperatur 25°.

Es wurde eine $\frac{n}{1}$-Lösung benutzt.

Lösungsmittel: Chloroform.

Zeit	K	η	S	
Am 1. Tage (sofort) . .	49	1,5541	1,4091	
nach 5 Minuten	49			
„ 15 „	49			
„ 30 „	49			
„ 60 „	49			konstant.
Nach 6 Tagen	48	1,5223	1,4090	„
„ 14 „	49	1,5519	1,4071	„
„ 21 „	50	1,5845	1,4079	„

Lösungsmittel: Benzol.

Zeit	K	η	S	
Am 1. Tage (sofort) . .	94	1,4122	0,9065	
nach 5 Minuten	93			
„ 15 „	93			
„ 30 „	90			
„ 60 „	88	1,3217		konstant.
Nach 6 Tagen	87	1,3067	0,9065	
„ 14 „	84	1,2771	0,9067	
„ 21 „	85	1,2785	0,9070	

Lösungsmittel: Äther.

Zeit	K	η	S	
Am 1. Tage (sofort) . .	49	1,2833	0,7592	
nach 5 Minuten . .	48			
„ 15 „ . .	48			
„ 30 „ . .	48			
„ 60 „ . .	48			konstant.
Nach 6 Tagen	49	1,3102	0,7593	
„ 14 „ (sofort)[1]) .	59	1,7112	0,7591	
nach 5 Minuten	58			
„ 15 „	59			
„ 30 „	61			
„ 60 „	64,64			
Nach 21 Tagen	51	1,3924	0,7753	

Lösungsmittel: Alkohol.

Zeit	K	η	S
Am 1. Tage (sofort) . . .	146	1,0853	0,8332
nach 5 Minuten . .	146		
„ 15 „ . .	146		
„ 30 „ . .	146		
„ 60 „ . .	146		
Nach 6 Tagen	149	1,1157	0,8337
„ 14 „	147	1,1042	0,8343
„ 21 „	148	1,1049	0,8345

[1]) Es ist aus den nach 14 Tagen erhaltenen Reibungswerten der Mittelwert = 61 zur Berechnung der Konstante gewählt worden.

Die Benzollösung bietet hier ein überraschendes Beispiel nicht nur von der Konservierungs- sondern auch von der Ketisierungskraft des Lösungsmittels, besonders die beiden Anfangskoeffizienten spiegeln den Vorgang der Umlagerung sehr deutlich.

Die Chloroformlösung zeigt merkwürdigerweise eine kleine, aber doch kontinuierliche Zunahme, die Ketisierungskraft des Chloroforms scheint hier schwächer zu sein als die des Benzols. Die ätherische Lösung zeigt in dieser Versuchsreihe eine auffallende und fast nicht zu erklärende Erscheinung: nach 14 Tagen ist eine Zunahme von 33 % in dem Reibungswert erfolgt, der nicht etwa auf eine erhöhte Konzentration zurückzuführen ist; denn das spezifische Gewicht hat keine Änderung erfahren. Nach 21 Tagen ist eine Abnahme der Reibung um 21 % zu konstatieren, dagegen hat hier das spezifische Gewicht eine erhebliche Zunahme zu verzeichnen.

Die Zunahme der alkoholischen Lösung ist gering. Bei der alkoholischen Benzoylessigesterlösung tritt nicht die Erscheinung der negativen Reibung auf, die bei den alkoholischen Acetessigesterlösungen regelmäßig wiederkehrte.

Benzoylessigester in Lösungen bei konstanter Aufbewahrungstemperatur 0°. Versuchstemperatur 0°.

Konzentration: $\frac{n}{1}$.

Lösungsmittel: Chloroform.

Zeit	K	η	S	
Am 1. Tage (sofort) . .	65	1,7329	1,4378	
nach 5 Minuten	65			
„ 15 „	65			
„ 30 „	65			konstant.
Nach 3 Tagen	66	1,7549	1,4338	
„ 8 „	68	1,8162	1,4403	
„ 15 „	69	1,8428	1,4403	
„ 20 „	71	1,8964	1,4405	

Lösungsmittel: Äther.

Zeit	K	η	S	
Am 1. Tage (sofort) . .	59	1,3326	0,7764	
nach 5 Minuten	59			
„ 15 „	59			
„ 30 „	59			konstant.
Nach 3 Tagen	59	1,3326	0,7765	
„ 8 „	59	1,3329	0,7766	
„ 15 „	60	1,3556	0,7767	
„ 20 „	62	1,4008	0,7767	

Lösungsmittel: Alkohol:

Zeit	K	η	S	
Am 1. Tage (sofort) . .	237	1,0998	0,8452	
nach 5 Minuten	236			
„ 15 „	238			
„ 30 „	238			konstant.
Nach 3 Tagen	235	1,0877	0,8466	
„ 8 „	240	1,1113	0,8469	
„ 15 „	244	1,1350	0,8473	
„ 20 „	244	1,1302	0,8472	

Die Werte der alkoholischen und ätherischen Lösungen steigen allmählich an, wenn auch nicht in dem Maße, wie bei dem Acetessigester, jedoch auch hier zeigt die alkoholische Lösung einen höheren Reibungswert als bei 25° ganz analog den Erscheinungen der alkoholischen Acetessigesterlösungen. Auch hier fehlt bei der alkoholischen Lösung die negative Reibung.

Am merkwürdigsten verhält sich wiederum die Chloroformlösung, die Zunahme ist erheblich größer als bei 25°, sie repräsentiert den höchsten Wert unter den drei Lösungsmitteln, eine Erscheinung, die bei dem Acetessigester nicht zutage trat. Es gewinnt immer mehr den Anschein, als ob die Konservierungskraft bezw. die katalytische Wirkung im negativen Sinne lediglich mit der Natur des Esters im engsten Zusammen-

hang steht. Auch könnte man die von Claisen[1]) abgeleitete Regel anführen, daß die Enolform um so leichter entsteht, je negativeren Charakter das mit der Menthengruppe verbundene Säureradikal besitzt. Obgleich nicht sämtliche Operationen mit dem Benzoylessigester ausgeführt wurden, die bei dem Acetessigester in Anwendung kamen, so ergeben doch die aus den Lösungsbestimmungen erhaltenen Resultate ein deutliches Gepräge seiner tautomeren Natur. Jedoch sein Verhalten zu dem des Acetessigesters muß ein anormales genannt werden, das sich zunächst aus dem unregelmäßigen Verlauf der Konstanten des homogenen Esters ergibt, dann ferner aus den auffallenden großen Zunahmen in alkoholischen, besonders aber in ätherischen Lösungen nach gewissen Zeitabschnitten und durch das hierauf plötzliche Fallen der Reibungswerte. Ferner das kontinuierliche Anwachsen der Werte in der Chloroformlösung dokumentiert abermals die Anomalität des Esters. Man wird vielleicht mit der schon oben ausgesprochenen Vermutung nicht fehl gehen, daß sich derartige Abweichungen mit dem negativen Charakter des mit der Menthengruppe verbundenen Säureradikals in Einklang bringen lassen. Überhaupt werden sich bei jeder Verbindung die Verhältnisse etwas modifizieren, indem die Konstitution der mit der charakteristischen Gruppe

verbundenen Radikale einen Einfluß ausüben wird.

C. Versuche mit Acetylaceton.

Als weiteres Beispiel, an dem Tautomericerscheinungen beobachtet und diskutiert worden sind, sei Acetylaceton angeführt. Nach der Formel $CH_3 \cdot CO—CH_2—CO—CH_3$ ist diese Verbindung geradezu prädestiniert, tautomere Umlagerung zu erleiden: denn man kann mit fast bestimmter Wahrscheinlichkeit annehmen, daß ein H-Atom der Methylengruppe die Tendenz hat, eine Hydroxylgruppe $CH_3—C(OH)—CH$ zu

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 1763.

bilden, da die Acetylgruppe — eine negative Gruppe — die Enolisierung begünstigt, und auch im allgemeinen Körper pseudomerisationsfähig sind, welche die Gruppe CH_2 oder CHR an zwei negative Gruppen gebunden enthalten, wodurch der Wasserstoff labil wird. Und in der Tat sind auch Tautomerieerscheinungen durch rein chemische Reaktionen[1]) als auch durch physikalische Messungen[2]) beobachtet worden. Es müßte infolgedessen nach vorhergehenden analogen Untersuchungen mittels innerer Reibung eine Konstitutionsbestimmung des Acetylacetons sich ermöglichen lassen.

Ich stellte die Untersuchung mit dem reinen homogenen Acetylaceton an und benutzte die Einwirkung der vorher als Katalysatoren angeführten Substanzen zur eingehenderen Charakteristik. Die Versuche wurden unter denselben bei Acetessigester genau beschriebenen Bedingungen und mit denselben Mengenverhältnissen ausgeführt.

Die im Laufe eines Tages ausgeführten Bestimmungen betrugen 15—20.

Der Siedepunkt des reinen Acetylacetons war 138; frisch destilliert zeigte Acetylaceton eine um 1 % geringere Reibung als nicht destilliert.

Es kamen Alkohole, Basen und Säuren zur Anwendung.

1. Einwirkung verschiedener Alkohole auf Acetylaceton.

K. o. K. = Konstante ohne Katalysator.
K. m. K. = Konstante mit Katalysator.
D % = das Wachstum in Prozenten.

	K. o. K.	K. m. K.	D %	D % für Acetessigester
Äthylalkohol (99,8 %) . .	75	79	5,3	0,7
Propylalkohol[3])	$51^2/_5$	$52^2/_5$	2	1,4
Äthyl-Dimethylcarbinol . . (tertiärer Amylalkohol)	75	77	2,6	0,6

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 4627; 38, 22; 37, 3316.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37; Proceedings Chem. Soc. 20; Gaz. Chim. ital 34, II; Journ. prakt. Chem. 50, 179.

[3]) Erste Bestimmung war 55 = +5,8 %, dann allmähliche Abnahme.

	K. o. K.	K. m. K.	D %	D % für Acetessigester
Isobutylcarbinol	$80^2/_5$	$81^3/_5$	1	3
Isobutylalkohol	75	76	1,4	1
Methyl-*a*-Isamylalkohol . .	$80^2/_5$	83	2,4	2
Methyl-tert.-Butylcarbinol .	52	52	—	2,06
Methyl-Isobutylcarbinol . .	$77^3/_5$	80	2,6	1,3
prim. norm. Butylalkohol .	74	76	2,7	1,3
Heptylalkohol	$80^2/_5$	82	1,6	3,2
Caprylalkohol	$51^3/_5$	$53^3/_5$	4	3,3

Die in der Tabelle angegebenen Werte für die innere Reibung dieser Lösungen stellen sich entweder sofort oder nach einigen Minuten ein und bleiben während der folgenden Bestimmungen im Laufe eines Tages konstant; Schwankungen oder sonstige Eigentümlichkeiten kamen hier nicht zur Beobachtung. In allen Fällen, mit Ausnahme des Methyl-tertiär-Butylcarbinols ist eine Zunahme des Reibungswertes zu konstatieren. Die Reibungszunahme für Acetylaceton durch diese Alkohole ist im allgemeinen, außer bei Isobutylcarbinol und Heptylalkohol, höher als bei den entsprechenden Acetessigesterlösungen.

2. Einwirkung verschiedener Basen auf Acetylaceton.

	K. o. K.	K. m. K.	D %	D % für Acetessigester
Alkoholisches K · OH (10 %)	$80^2/_5$	84	2,5	4,5
„ Na · OH (10 %)	$51^2/_5$	52	—	—
„ Ammoniak (10 %)	$80^3/_5$	82	1	5
Anilin	$51^2/_5$	57	9,6	10
Diäthylamin	52	58	11,5	6,6
Piperidin	51	56	7,7	7
Trimethylamin	92	97	5,4	7
Triäthylamin	81	84	2,4	4,4
Pyridin	81	98	21	0

In allen Fällen ist eine Zunahme der Reibungswerte mit Ausnahme von Natriumhydrat erfolgt. Die größte Zunahme zeigen in aufsteigender Reihe: alkoholisches K · OH, Tri-

äthylamin. Trimethylamin. Piperidin. Anilin. Diäthylamin und Pyridin. Nach Traube[1]) gehört Pyridin zu den Lösungsmitteln, die am stärksten assoziieren, vielleicht ist der auffallend hohe Wert auf diese Eigenschaft des Pyridins zurückzuführen: die Konstante stellt sich nicht sofort ein, sondern erst allmählich. Im Vergleich mit Acetessigester sind die Werte in dieser Versuchsreihe höher. Sehr merkwürdig ist die Erscheinung, daß Pyridin bei Acetessigester nicht im geringsten eine Veränderung hervorrief im Gegensatz zu dem hohen Wert bei Acetylaceton.

3. Einwirkung verschiedener Säuren auf Acetylaceton.

	K. o. K.	K. m. K.	D%	D% für Acetessigester
Eisessig	81	82	1	1,6
Propionsäure	52	53	2	6,6
Buttersäure	81	84	3,7	5
Alkohol. Salzsäure (10%)	77	78	1,5	2
„ Schwefelsäure (10%)	61	62	1,6	0
„ Chromsäure (10%)	75	76	1,5	2,8

Auch hier in dieser Versuchsreihe ist in allen Fällen eine Erhöhung der Reibungswerte vorhanden. Den höchsten Wert, der auch sofort konstant sich einstellte, zeigt Buttersäure. Die alkoholischen Säurelösungen des Acetessigesters haben größere Reibungswerte als die des Acetylacetons, während umgekehrt die Alkohole und Basen bei Acetessigester niedere Reibungswerte zeigten.

Vergleicht man im allgemeinen den Einfluß der Katalysatoren bei Acetessigester und Acetylaceton, so ergibt sich bei Acetylaceton ein regelmäßigerer Verlauf der Reaktion, im übrigen wirken aber die zugesetzten Substanzen im gleichen Sinne, nämlich sie bringen bei beiden eine Erhöhung der inneren Reibung hervor, die auf eine Enolisierung der betreffenden Verbindung schließen läßt.

Die bei Acetylaceton erhaltenen Resultate stehen mit

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29. 1715.

denen von Brühl[1]) durch die Molekularrefraktion erhaltenen im Einklang, nur daß Brühl sich für die Diënolform entschließt: $CH_3 \cdot C(OH) = C = C(OH)CH_3$; während Perkin[2]) bei 17° die Form: $CH_3 \cdot C(OH) = CH \cdot COCH_3$ nahezu vollständig erreicht glaubt, die sich bei höherer Temperatur in die Ketoform umsetzen soll.

D. Einwirkung verschiedener aliphatischer Alkohole auf Buttersäureäthylester.

Um noch einen Beweis mehr zu erbringen, daß die geringen Mengen der zu den Versuchen mit Acetessigester und Acetylaceton verwandten Alkohole wirklich eine durch die innere Reibung meßbare konstitutive Veränderung hervorgerufen haben, wurde von mir ein Parallelversuch mit einem anderen Ester mit 4 C-Atomen, nämlich mit Buttersäureäthylester, — also mit einem nicht Tautomerieerscheinungen zeigenden Ester — unter denselben vorher bei Acetessigester angegebenen Bedingungen angestellt. Es kamen jedoch nur die Alkohole zur Anwendung, die bei Acetessigester und Acetylaceton eine durch sie bewirkte Veränderung als meßbar gestatteten.

Die Konstanten des Esters wurden täglich neu bestimmt: die Alkohole zeigten bei der Destillation die in der Literatur angegebenen Siedepunkte.

	K. o. K.	K. m. K.	D%	
Äthylalkohol (99,8%) . .	54	$53^2/_5$—57	+5,6	allmähliches Steigen!
Propylalkohol	51	51	0	
Isopropylalkohol . . .	54	54	0	
prim. norm. Butylalkohol	51	51	0	
Isobutylalkohol	77	77	0	
sec. norm. Butylalkohol .	51	$51^2/_5$	0	
tertiärer Butylalkohol . .	51	51	0	
Isobutylcarbinol	51	$51^2/_5$	0	
Äthyl-Dimethylcarbinol . . (tert. Amylalkohol)	77	$77^3/_5$	0	

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 50, 189.

[2]) Dass. Journ. 50, 816.

	K. o. K.	K. m. K.	D %
Methylisobutylcarbinol .	54	54	0
Methyl-tert.-Butylcarbinol	71	72	0
Methyl-α-Isamylcarbinol .	77	77	0
Methyl-β-Butylcarbinol .	77	77	0
Heptylalkohol	51	$51^2/_5$	0
Caprylalkohol	$72^2/_5$	73	0

Diese aliphatischen Alkohole lassen nicht im geringsten eine Einwirkung auf Buttersäureäthylester erkennen, ausgenommen ist Äthylalkohol, dessen Wirkung hier sehr auffallend ist, da er bei Acetessigester eine negative Konstante zeigte. Im übrigen entsprechen aber die erhaltenen Resultate der Voraussetzung.

E. Einwirkung verschiedener aliphatischer Alkohole auf Bernsteinsäureäthylester.

Um nun noch einen weiteren Vergleichsversuch anzustellen, habe ich auch einen Ester der Bernsteinsäure nach derselben Richtung hin untersucht.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

	K. o. K.	K. m. K.	D %	
Äthylalkohol (99,8 %) . .	274	267—274	—	nach $2^1/_2$ Std. erst die Konstante erreicht.
Propylalkohol	295	287	— 3	eine sofort. Abnahme; erste Konstante 285.
Isopropylalkohol . . .	195	195	0	
norm. prim. Buthylalkohol	189	186	— 1,5	
Isobutylalkohol	195	194	0	sehr schwankend.
sek. norm. Butylalkohol .	172	171	0	
tert. Butylalkohol . . .	172	172	0	
Isobutylcarbinol	195	$194^3/_5$	0	
Methyl-Isobutylcarbinol .	188	$188^3/_5$	0	
Methyl-Dimethylcarbinol .	249	249(?)	0	sehr schwankend.
Äthyl-α-Isamylalkohol .	166	166	0	
Methyl-β-Butylcarbinol .	264	260(?)	— 1,5	sehr schwankend.
Heptylalkohol	172	$169^2/_5$	— 1	
Caprylalkohol	265	265(263)	0	allmähliche Zunahme.

Bei Bernsteinsäureäthylester zeigen sich verschiedene Alkohole als Katalysatoren im negativen Sinne, nicht ein einziger hat auch nur annähernd eine kleine Zunahme bewirkt.

Einzelne Versuche mögen wegen ihrer Unregelmäßigkeiten und wegen der auffallenden Schwankungen etwas spezialisiert werden:

1. Der Versuch mit Äthylalkohol zeigte zunächst innerhalb 2 Stunden eine Abnahme von $-3\,\%$, nach $2^1/_2$ Stunden stellte sich die N.-Konstante des Esters ein, die auch erhalten blieb.

2. Bei Isobutylalkohol traten innerhalb 5 Stunden bedeutende Schwankungen auf (zwischen $-2\,\%$ bis $-5\,\%$), die sich allmählich verloren, die Konstante des Esters wurde nicht erreicht.

3. Äthyl-Dimethylcarbinol zeigte anfangs eine Abnahme, überstieg plötzlich nach 3 Stunden die Konstante um $+2{,}2\,\%$, stellte sich dann allmählich während der folgenden Versuche wieder zur N.-Konstante des Esters ein.

4. Am merkwürdigsten gestaltete sich der Versuch mit Methyl-β-Butylcarbinol, die Anfangswerte zeigten eine Abnahme von $5\,\%$, nach 1 Stunde erfolgte allmähliche, aber konstante Zunahme, die Konstante jedoch bleibt im Negativen.

Da die Kapillaren vor jedem Versuche gründlich gereinigt und mit einer Lupe genau betrachtet wurden, weder Staub noch sonst irgend welche Verunreinigungen entdeckt werden konnten, so ist es wohl ausgeschlossen, daß diese auftretenden Schwankungen auf mechanischen Beimengungen beruhen konnten, sondern die Erscheinung wird ausschließlich einer hier vor sich gehenden chemischen Reaktion zuzuschreiben sein. —

F. Untersuchung der tautomeren Mesityloxydoxalsäuremethylester bei nicht konstanter Aufbewahrungstemperatur.

Waren die aus den bisherigen Untersuchungen und Resultaten gezogenen Schlüsse richtig, daß nämlich der aci-Ester immer die größere innere Reibung aufweist, so müßte sich aus folgenden Versuchen die Erscheinung in noch deutlicherer Weise konstatieren lassen können.

Die in Rede stehenden Mesityloxydoxalsäuremethylester sind

mit Sicherheit als zwei sich leicht in einander umwandelbare Isomere charakterisiert worden, beide bestehen in festen Formen.

Der α-Mesityloxydoxalsäuremethylester:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH \cdot CO{-}CH = C(OH)COOCH_3$$

hat als aci-Ester saure Eigenschaften. Er löst sich leicht in wässerigem Natriumcarbonat, liefert kristallisierte Kupferverbindungen und zeigt mit Eisenchlorid und Eisenvitriol Farbenreaktionen, die ein Kriterium der Enole sind.

Die β-Verbindung: $C_4H_7{-}CO \cdot CH_2 \cdot CO{-}COOCH_3$ stellt die desmotrope Ketoform dar. Dieser Ester gibt in alkoholischer Lösung keine Rotfärbung mit Eisenchlorid, keine Violettfärbung mit Eisenvitriol, keine Fällung mit Zinkacetat, keine Fällung und nicht einmal eine Grünfärbung mit Kupferacetat, in verdünnterem Natriumcarbonat ist er bei kurzem Schütteln vollkommen unlöslich, in der ätherischen Lösung wird bei kurzem Durchleiten von Ammoniakgas kein Niederschlag bewirkt.

Durch längeres Erhitzen können aber beide Verbindungen in einander übergeführt werden. Von den beiden gegenseitig ineinander überführbaren Gebilden ist die α-Form, der aci-Ester, das labilere.

Die zwei Verbindungen wurden zur eingehenden Untersuchung in den vier bei Acetessigester erwähnten Lösungsmitteln untersucht und wiederum wurde dem Einfluß der Zeit besondere Beachtung geschenkt.

Die beiden Ester wurden genau nach Vorschrift ihres Entdeckers, Claisen[1]), hergestellt, sie zeigten die zur Identifizierung erforderlichen Reaktionen.

Die Lösungen sind für beide Modifikationen gleich konzentriert, aber infolge der Schwerlöslichkeit des β-Esters sehr verdünnt. Die Lösungen wurden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, die Versuche bei konstant 25° ausgeführt.

1. Untersuchung des β-Mesityloxydoxalsäuremethylesters:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}COOCH_3.$$

[1]) Ann. d. Chemie 291, 121

a) Lösungsmittel: Chloroform, $^1/_2$ Mol. in 3000.

	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort) . .	33	1,4700	1,0913	
nach 10 Minuten	33			
„ 20 „	33			
„ 60 „	33			konstant.
Nach 3 Tagen	33	1,4705	1,0917	
„ 8 „	33	1,4705	1,0917	
„ 35 „	33	1,4693	1,0908	
„ 60 „	33	1,4693	1,0908	
„ 70 „	33	1,4693	1,0908	

b) Lösungsmittel: Benzol, $^1/_2$ Mol. in 2000.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	72	0,8850	1,0555
nach 10 Minuten . .	72		
„ 20 „ . .	72		
„ 60 „ . .	72		
Nach 3 Tagen	74	0,8853	1,0852
„ 8 „	73	0,8867	1,0722
„ 35 „	73	0,8867	1,0722
„ 60 „	82	0,8858	1,2032
„ 70 „	82	0,8859	1,2032
Nach 100 Tagen	90	0,8862	1,3212

c) Lösungsmittel: Äther, $^1/_2$ Mol. in 10000.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	40		1,0282
nach 10 Minuten . .	40		
„ 20 „ . .	40		
„ 60 „ . .	40	0,7122	
Nach 3 Tagen	40	0,7123	1,0282
„ 7 „	40	0,7131	1,0296
„ 12 „	40	0,7161	1,0338
„ 40 „	41	0,7121	1,0539
„ 60 „	40	0,7121	1,0282
„ 70 „	40	0,7122	1,0282

d) Lösungsmittel: Alkohol, $^1/_2$ Mol. in 6000.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort) . .	142		1,01066	
nach 10 Minuten	$142^2/_5$			
„ 20 „	142			
„ 60 „	142	0,7931		konstant.
Nach 3 Tagen	142	0,7937	1,01232	
„ 7 „	144	0,7935	1,03530	
„ 12 „	143	0,7940	1,01085	
„ 40 „	144	0,7941	1,03430	
„ 60 „	143	0,7947	1,0203	
„ 70 „	145	0,7941	1,03723	

Die alkoholische Lösung des β-Esters zeigt wenig Veränderung, zunächst hat dies Verhalten seinen Grund in der außerordentlich starken Verdünnung, ferner aber nicht zum wenigsten in der relativ großen Beständigkeit der β-Modifikation. Eine Esterprobe wurde in Alkohol gelöst und zeitlich getrennte kolorimetrische Beobachtungen gemacht, selbst nach zwei Monaten konnte mit wässerigem Eisenchlorid keine Rotfärbung der alkoholischen Lösung wahrgenommen werden, was auch obigen Versuchen entsprechen würde. Ein Teil der Lösung wurde nach 60 Tagen 15 Minuten am Rückflußkühler erhitzt und dann die innere Reibung bestimmt; der Reibungskoeffizient war um 2,09 % niedriger geworden, eine Erscheinung, die mit den von Brühl[1]) beobachteten Umwandlungstemperaturen übereinstimmt, die Ketoform bedarf zur Umwandlung in den aci-Ester 130—200°, daß aber ein negativer Reibungkoeffizient auftrat, bleibt deshalb immer noch dadurch unerklärt. Die Methylester scheinen überhaupt nach den Beobachtungen des genannten Forschers ein merkwürdiges Verhalten in der Labilität gegenüber den Äthylestern zu zeigen, was sich ebenfalls in noch mehreren Fällen zu erkennen gibt.

Die ätherische Lösung zeigt ebenfalls aus bei Alkohol erläuterten Gründen keine nennenswerten Veränderungen. Nach 40 Tagen ist eine Abnahme des spezifischen Gewichtes zu konstatieren. Nach Erhitzung am Rückflußkühler konnte keine merkliche Veränderung wahrgenommen werden. Ein geradezu frappantes Verhalten bietet die Benzollösung; bei allen bisher

[1]) Ztschr. f. phys. Chemie 30, 9.

untersuchten tautomeren Verbindungen zeigte Benzol eine konservierende Wirkung. Bei diesem β-Ester bewirkt es ein Anwachsen der Werte in dem Maße, wie es bisher noch nicht beobachtet worden ist. Man kann hier dasselbe Phänomen beobachten, wie es ein Versuch des Benzoylessigesters in Chloroform darbot. Man wird unwillkürlich zu der Annahme veranlaßt, wie es auch schon Brühl[1]) ausgesprochen hat, daß die dissoziierende Kraft der verschiedenen Medien keine konstante Eigenschaft ist, sondern sie ist abhängig von der Natur des gelösten Körpers, man kann sogar vermuten, daß eine chemische Wechselwirkung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper stattfindet und die dann sowohl von der Natur des Lösungsmittels wie von der des gelösten Körpers beeinflußt werden. Wenigstens scheint dort das Verhalten des Chloroforms und hier die eigentümliche Wirkung des Benzols jener Vermutung eine gewisse Wahrscheinlichkeit aufzuprägen, wenn nicht bereits ein Parallelismus daraus zu konstruieren ist.

Die Chloroformlösung der β-Modifikation bleibt selbst nach längerem Erhitzen unverändert. Die spez. Gewichte zeigen alle, außer der Chloroformlösung, anwachsende Werte.

2. Untersuchung des α-Mesityloxydoxalsäuremethylesters:
$C_4H_7—CO—CH = C(OH)—COOCH_3$.

a) Lösungsmittel: Chloroform, $^1/_2$ Mol. in 3000.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort) . .	$32^2/_5$		1,0703	
nach 10 Minuten	33			
„ 25 „	33			
„ 45 „	33			
„ 60 „	$32^2/_5$	1,4685		konstant.
Nach 3 Tagen	$32^2/_5$	1,4685	1,0703	
„ 7 „	$32^2/_5$	1,4685	1,0703	
„ 10 „	32	1,4682	1,0569	
„ 14 „	32	1,4683	1,0569	
„ 20 „	32	1,4682	1,0569	
„ 33 „	32	1,4670	1,0561	

[1]) Ztschr. f. phys. Chemie 30, 35.

b) Lösungsmittel: Benzol, $^1/_2$ Mol. in 2000.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort) . .	73		1,0675	
nach 10 Minuten	74			
„ 25 „	73			
„ 45 „	73			
„ 60 „	73	0,8828		konstant.
Nach 3 Tagen	72	0,8820	1,0519	
„ 6 „	72	0,8820	1,0519	
„ 11 „	71	0,8820	1,0373	
„ 15 „	71	0,8819	1,0373	
„ 20 „	71	0,8820	1,0373	
„ 33 „	70	0,8818	1,0225	

c) Lösungsmittel: Äther, $^1/_2$ Mol. in 10000.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	40		1,0279
nach 10 Minuten	40		
„ 25 „	40		
„ 45 „	40		
„ 60 „	40	0,7120	
Nach 48 Tagen[1])	41	0,7109	1,0520
„ 51 „	41	0,7109	1,0520
„ 55 „	41	0,7109	1,0520

d) Lösungsmittel: Alkohol, $^1/_2$ Mol. in 6000.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort) . .	144		1,0262	
nach 10 Minuten	145			
„ 25 „	146			
„ 45 „	147			
„ 60 „	147	0,7934	1,0476	konstant.
Nach 48 Tagen . . .	150	0,7967	1,0735	
„ 51 „ . . .	150	0,7967	1,0735	
„ 55 „ . . .	150	0,7964	1,0734	

[1]) Zwischen dem ersten und zweiten Bestimmungstag liegt eine Ferienzeit von 6 Wochen.

Obgleich die alkoholische Lösung des α-Esters die aci-Form repräsentiert und somit einen sofortigen Gleichgewichtszustand vermuten läßt, so ist dies nach obigem Versuche nicht der Fall. Der Koeffizient des hier vorliegenden aci-Esters ist etwas höher als der der β-Modifikation, ferner ist bereits nach 45 Minuten eine Zunahme von 3,72 % zu konstatieren. Nach 48 Tagen ist das Maximum der Reibung erreicht. Es konnten leider infolge einer Ferienzeit eventuell dazwischen liegende Werte nicht beobachtet werden, die aber jedenfalls nach diesen vorhergehenden Koeffizienten als vorhanden anzunehmen sind. Daß nach der sofortigen Bestimmung noch die Reibungswerte wachsen, läßt sich vielleicht mit der Vermutung von Brühl[1]) erklären, der auch bei dem hier untersuchten aci-Ester eine auffallende Differenz im Dispersionsvermögen beobachtete, daß die α-Verbindungen keine einfachen Enole sind, sondern Polyenole, d. h. Gebilde, die den ungesättigten Komplex C = C(OH) mehrmals enthalten. Daß bei der ätherischen Lösung größere Differenzen fehlen, ist unzweifelhaft auf die außerordentliche starke Verdünnung dieser Lösung zurückzuführen, jedoch nach einer längeren Zeit macht sich auch hier eine kleine Zunahme geltend. Die Benzollösung des α-Esters steht im direkten Gegensatz zu der des β-Esters. Sämtliche Werte, abgesehen vom Anfangswert (weil hier aci-Form vorliegt) sind im Vergleich zu dem β-Ester negativ, d. h. die Reibungskoeffizienten sind niedriger. Aber auch in sich selbst ist die Reihe stark abfallend.

Die Chloroformlösungen beider Ester zeigen eine Differenz in den Koeffizienten, die des α-Esters sind bedeutend niedriger als die des β-Esters; unter sich weichen die Werte der Reihe auch ab. Im allgemeinen entspricht hier der höheren Reibung auch das höhere spez. Gewicht.

Vergleicht man die beiden Mesityloxydoxalsäuremethylester miteinander, so zeigen die Werte gewisse Differenzen, wohl aber nicht in dem Maße, daß besondere Schlüsse daraus gezogen werden können, da die Verdünnung der Lösungen zu erheblich war, ein Umstand, der, wie bei dem Acetessigester

[1]) Ztschr. f. phys. Chemie 30, 10.

bereits nachgewiesen wurde, geeignet ist, den wahren Vorgang der Umwandlung zu verdecken. Die Versuche sind infolgedessen auch nur als vorläufige zu bezeichnen, zumal die Zwischenzeiten zwischen den zeitlichen Untersuchungen zu ausgedehnt waren und, was noch zu berücksichtigen ist, die Lösungen wurden bei nicht konstanter Temperatur aufbewahrt.

Die Substanzen mußten in Lösungen untersucht werden, da dieselben nur in fester Form existieren. Ich hätte dieselben im geschmolzenen Zustande untersuchen können, aber die Verbindungen lagern sich, wie Claisen angibt, beim Schmelzpunkt um, die richtigen Resultate wären dadurch verdeckt worden und hätten zu irrtümlicher Auffassung Anlaß geben können.

G. Untersuchung des Chinons, Resorcins, Orcins, Carbostyrils und Pyrazolons bei nicht konstanter Aufbewahrungstemperatur.

Man kann für die Verbindungen, Resorcin, Orcin, 1-Phenyl-3-methyl-5-Pyrazolon und Carbostyril zwei Formeln aufstellen, eine Keto- und eine Enolformel, und in der Tat können auch obige genannte Substanzen infolge ihrer verschiedenen Reaktionsfähigkeit in die Ketoenoltautomerie eingereiht werden.

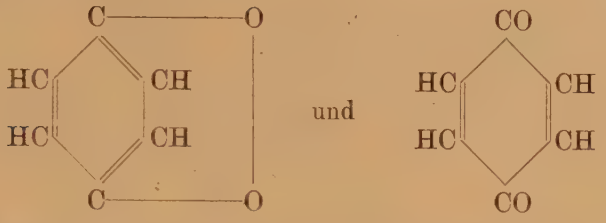
Obgleich Chinon einer derartigen Veränderung seiner aufgestellten Formel nicht fähig ist, wurde es trotzdem in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Da die Substanzen kristallisiert sind, mußten sie in Lösungen untersucht werden und zwar auch in verschiedenen Zeitabschnitten, um abermals den zeitlichen Einfluß des betreffenden Lösungsmittels auf den gelösten Körper beobachten zu können. Die in der vorliegenden Arbeit bisher angewandten Lösungsmittel konnten nur mit Einschränkungen herangezogen werden, da die meisten genannter Körper in Chloroform und Benzol unlöslich sind.

Die Substanzen wurden vor ihrer Verwendung umkristallisiert.

1. Chinon.

Man hat für das Chinon bekanntlich zwei Formeln aufgestellt:



Nach ersterer Formel wären die Chinone Superoxyde, nach letzterer Diketone. Zugunsten der zweiten, jetzt wohl allgemein angenommenen Formel sprechen die Überführbarkeit des Chinons durch Hydroxylamin in Oxim und Dioxim und bei der Ersetzung des Wasserstoffs durch Alkyle die Bildung von Oximäthern, ferner seine Fähigkeit mit Brom Additionsprodukte zu bilden, und seine Beziehungen zum analog konstituierten Anthrachinon. Natürlich können auch diese Reaktionen für die auf dem Gebiete der Tautomerie bestehenden Tatsachen nicht als voller Beweis gelten.

Es ist nun von besonderem Interesse, zu prüfen, ob durch die angewandten Lösungsmittel (Alkohol und Äther) irgend eine intramolekulare Verschiebung stattfindet, die sich dann in einer erhöhten oder allmählich abnehmenden inneren Reibung, wie es bis jetzt in den untersuchten tautomeren Verbindungen der Fall war, zu erkennen gibt.

Lösungsmittel: Alkohol, 1 Mol. in 3000.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort) . .	141	0,7989	1,0117	
nach 10 Minuten	141			
„ 15 „	141			
„ 30 „	141			
„ 45 „	143		1,0261	konstant.
Nach 3 Tagen	140	0,8072	1,0150	
„ 10 „	140	0,8070	1,0150	
„ 30 „	139	0,7962	0,9940	

Lösungsmittel: Äther, 1 Mol. in 2000.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort) . .	41		1,0732	
nach 10 Minuten	41			
„ 25 „	41			
„ 45 „	41	0,7252		konstant.
Nach 3 Tagen	42	0,7259	1,1004	
„ 10 „	42	0,7260	1,1005	
„ 30 „	41	0,7259	1,0724	

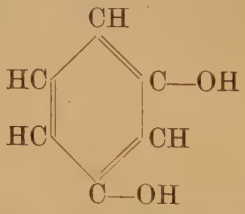
Die alkoholische Lösung zeigt nach 45 Minuten eine Zunahme, dann wieder eine allmähliche Abnahme, es läßt sich infolgedessen aus diesen Werten kein bestimmter Schluß ziehen, zumal auch die Lösung bei nicht konstanter Temperatur aufbewahrt wurde.

Für die ätherische Lösung gilt dasselbe, was für die alkoholische gesagt worden ist.

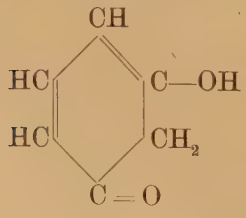
Es wurde auch eine wässerige Chinonlösung untersucht (1 Mol in 12000), die Werte zeigten wenn auch nur kleine, so doch mit der Zeit fortschreitende Änderungen; die Werte wurden nicht tabellarisch angeführt, da später eine Zersetzung der Lösung erfolgte.

2. Resorcin.

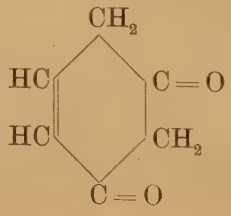
Resorcin ist ein Dioxybenzol (1,3):



könnte aber auch durch intramolekulare Umlagerung übergehen in einen Ketonalkohol bezw. Diketonverbindung:



und



Resorcin wurde ebenfalls in Alkohol, Äther und Wasser gelöst; da es in Benzol außerordentlich schwer löslich ist, wurde diese Lösung ausgeschlossen.

Lösungsmittel: Alkohol, 1 Mol. in $1000 = \frac{n}{1}$.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort) . .	188		1,3936	
nach 10 Minuten	188			
„ 25 „	188	0,8253		konstant.
Nach 5 Tagen	189	0,8257	1,4017	
„ 14 „	191	0,8258	1,4167	
„ 25 „	191	0,8260	1,4172	

Lösungsmittel: Äther, 1 Mol. in $1000 = \frac{n}{1}$.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort) . .	54		1,4745	
nach 10 Minuten	54			
„ 25 „	54	0,7565		konstant.
Nach 5 Tagen	56		1,5323	
nach 10 Minuten	59			
„ 25 „	59	0,7581	1,6144	konstant.
Nach 14 Tagen	57	0,7610	1,5656	
„ 25 „	57	0,7612	1,5662	

Die alkoholische Lösung zeigt ein allmähliches Anwachsen der Werte im Gegensatz zur Chinonlösung. Daß die Reibungswerte nicht höher sind, beruht vielleicht auf den bereits vorgebildeten Hydroxylgruppen, da die enolisierende Wirkung des Alkoholes dann nur sehr schwach ist.

Bedeutend höher sind dagegen die Reibungswerte der ätherischen Lösung. Eine chemische Reaktion ist nicht gut denkbar, da eine Esterbildung wohl ausgeschlossen ist, wie es noch bei einer alkoholischen Lösung vorkommen könnte, die Erscheinung ist allenfalls noch mit einer Bildung von Polyenolen[1]) zu erklären, da bereits zwei Hydroxylgruppen vorhanden sind.

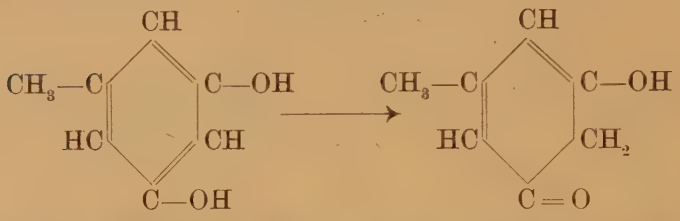
[1]) Nach Analogieschlüssen von Perkin und Brühl.

Auch das spezifische Gewicht hat eine Zunahme erfahren.

Eine wässerige Resorcinlösung zeigte keine Differenzen, nach einer Erhitzung stellte sich eine Zunahme des Reibungswertes ein, die aber bald wieder zur N-Konstante herabsank.

3. Orcin.

Orcin ist ein 1,3,5-Methylphendiol:



Man könnte hier ebenfalls erwarten, daß sich Orcin in Lösungsmitteln im Laufe der Zeit entweder zu einem Mono- oder Diketon umwandelt:

Lösungsmittel: Alkohol $= \frac{n}{1}$.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort) . .	197		1,4596	
nach 10 Minuten	197			
„ 20 „	200			
„ 40 „	200	0,8249	1,4819	konstant.
Nach 5 Tagen	197	0,8253	1,4603	
„ 15 „	197	0,8254	1,4604	
„ 30 „	197	0,8253	1,4603	

Lösungsmittel: Äther $= \frac{n}{1}$.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort) . .	57		1,5553	
nach 10 Minuten	57			
„ 20 „	57			
„ 40 „	57	0,7560		konstant.
Nach 5 Tagen	57	0,7568	1,5570	
„ 15 „	57	0,7565	1,5564	
„ 30 „	59	0,7550	1,6078	

In dieser Versuchsreihe ist bei der alkoholischen Lösung bereits nach 20 Minuten eine Zunahme zu konstatieren, hierauf erfolgt nach 5 Tagen eine Abnahme, mit der sich der Gleichgewichtszustand einstellt.

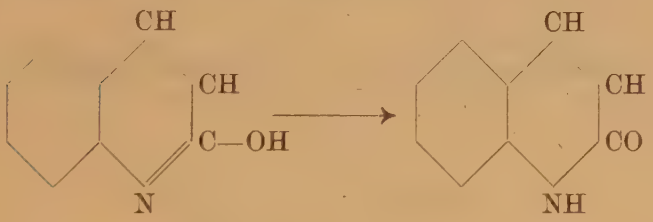
Ein analoges Verhalten zu der ätherischen Resorcinlösung zeigt die ätherische Orcinlösung, nur daß bei letzterer die Zunahme erst nach 30 Tagen bemerkbar wird.

Eine wässerige Orcinlösung zeigt ein beständiges Abfallen der Konstanten.

Die spezifischen Gewichte sind bei beiden Lösungen unverändert geblieben.

4. Carbostyril.

Carbostyril ist ein α-Oxychinolin:



Über die Tautomerie des Carbostyrils sind von Claus[1]) Erörterungen angestellt, auf die aber hier nicht weiter eingegangen werden soll.

Lösungsmittel: Alkohol, 1 Mol. in 2000.

Zeit	K	S	η	
Am 1. Tage (sofort) . .	151			
nach 10 Minuten	151			
„ 20 „	151	0,8108	1,0989	konstant.
Nach 4 Tagen	151	0,8115	1,1006	
„ 10 „	151	0,8113	1,1004	
„ 25 „	155	0,8114	1,1207	

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 53, 325.

Lösungsmittel: Äther $= \frac{n}{1}$.

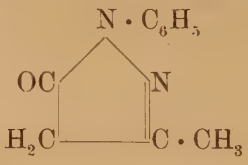
Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	49		
nach 10 Minuten . .	49		
„ 20 „ . .	49	0,7621	1,3478
Nach 4 Tagen	49	0,7636	1,3505
„ 10 „	49	0,7641	1,3510
„ 25 „	51	0,7641	1,4065

Besondere Eigentümlichkeiten konnten in dieser Versuchsreihe nicht beobachtet werden. Beide Lösungen zeigen ein Anwachsen der Reibungswerte, eine Erscheinung, die eine Umwandlung in die Ketoform ausschließt. Merkwürdig erscheint, daß bei dieser ätherischen Lösung auch erst nach 25 Tagen eine Veränderung wahrzunehmen ist, genau wie bei der ätherischen Orcinlösung.

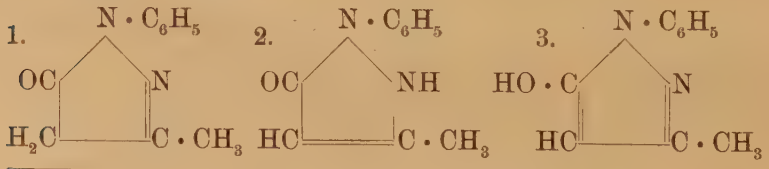
Die spezifischen Gewichte beider Lösungen haben eine allmähliche Zunahme zu verzeichnen.

5. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Nach Knorr[1]) gehört dieses Pyrazolon



in die Gruppe der tautomeren Verbindungen. Es ergab sich, daß diese überaus reaktionsfähige Substanz nach drei Formeln zu reagieren vermag:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 706.

Also eine Imin-, Methylen- und Phenolform. Diese drei desmotropen Formen stellen nach Knorr „Phasen der intramolekularen Atombewegung des Pyrazolons dar", und zwar soll der Übergang der Imin- in die Enolform, und umgekehrt, stets durch die Methylenform als Zwischenphase hindurch stattfinden, so daß die letztere den mittleren Schwingungszustand, die beiden ersteren die Grenzphasen darstellen. Ferner ist Knorr durch Reaktionen zu der Überzeugung gekommen, daß diesen Verbindungen in Lösungen keine bestimmte Strukturformel zukommen kann.

Nach letzterer Angabe ist es nun von besonderem Interesse, zu prüfen, ob wirklich in Lösungen nicht die Tendenz zur Umlagerung der Formen und damit zu einem Gleichgewichtszustand führen kann. Das Pyrazolon wurde in Alkohol, Äther und Chloroform gelöst, in Äther ist es schwer löslich.

Lösungsmittel: Alkohol, 1 Mol. in 3000.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	154		
nach 10 Minuten . .	154		
„ 20 „ . .	154		
„ 40 „ . .	154	0,8039	1,0119
Nach 3 Tagen	155	0,8044	1,1119
„ 12 „	155	0,8044	1,1119
„ 25 „	157	0,8043	1,1342
„ 40 „	157	0,8043	1,1342

Lösungsmittel: Äther, 1 Mol. in 6000.

Zeit	K	S	η
Am 1. Tage (sofort) . . .	43		
nach 10 Minuten . .	43		
„ 20 „ . .	43		
„ 40 „ . .	43	0,7234	1,1227
Nach 3 Tagen	44	0,7234	1,1489
„ 12 „	44	0,7236	1,1491
„ 25 „	44	0,7248	1,1511
„ 40 „	44	0,7247	1,1511

Die beiden Lösungen lassen eine schwache Tendenz zur Bildung der aci-Form erkennen, die bald zu einem Gleichgewichtszustand führt. Daß die beiden Medien nach einer Richtung hin wirkten, läßt sich aus den konstanten, ohne jegliche Schwankungen erhaltenen Werten folgern, und zwar um so bestimmter und zutreffender im Gegensatz zu Chloroform, bei dem innerhalb 70 Tagen keine Konstante erhalten werden konnte. Hier scheint in der Tat eine fortwährende und zwar reziproke Umwandlung und Atomverschiebung stattzufinden.

Zur Veranschaulichung dieser eigentümlichen Verhältnisse sollen einige Tabellen für die Chloroformlösung folgen:

Lösungsmittel: Chloroform, 1 Mol. in 3000 (sp. Gew. = 1,4634).

Am 1. Tage:		nach 3 Tagen:		nach 25 Tagen:	
Zeit	Konstant.	Zeit	Konstant.	Zeit	Konstant.
sofort . . .	37	sofort . .	45,45,45	sofort . .	48,48
nach 10 Min.	39,40	nach 20 Min.	39,39	nach 10 Min.	44,44
„ 20–60 „	40,41	„ 1 Std.	41,41,41	„ 20 „	42,44
innerh. 2 Std.	45,45	„ 2 „	40,40,39	„ 1 Std.	39,39,39
„ 3 „	48	„ 3 „	41,42,40	„ 2 „	40,39,41
nach 4 Std. .	40,40,40	„ 4 „	41,40,39		
„ 5 „ .	37,41				
„ 6 „ .	40,42,39				

Ebenso unregelmäßig sind die Werte nach 40 und 70 Tagen. Ich unterlasse es, allgemeine Schlußfolgerungen aus den zuletzt untersuchten Verbindungen zu ziehen, da einerseits die Lösungen bei nicht konstanter Temperatur aufbewahrt wurden, andererseits es auch nicht in dem Bereiche meiner Aufgabe lag, näher auf die Erscheinungen dieser komplizierteren Gebilde einzugehen. Die Untersuchung dieser Substanzen wurde nur zum Vergleich betreffs der zeitlichen Einwirkung der Lösungsmittel herangezogen, aber es würde sich nach vorliegenden Erscheinungen lohnen, diesen Gebilden eine besondere Beachtung durch umfassendere Untersuchungen zu schenken, besonders der eigenartige Fall des Pyrazolons ladet dazu ein.

Anhang.

Substituierte Acetessigester.

Da die Erscheinung der Tautomerie in jedem Falle als Folge einer Veränderlichkeit in der Bindungsweise einzelner Atome aufgefaßt werden muß und besonders beim Acetessigester einem Wasserstoffatom der Methylengruppe die intramolekulare Reaktion zugeschrieben wird, so lag die Spekulation nahe, zur Untersuchung substituierte Acetessigester heranzuziehen und zwar mono- und dialkylierte Ester.

Bereits Gartenmeister[1]) hat eine spezielle Abhandlung über substituierte Acetessigester mittels innerer Reibung geliefert. Da aber der Autor irrtümlicherweise von Äthern auf die Acetessigsäure schließt, so sind seine aus den Versuchen gemachten Folgerungen nicht dazu geeignet, besondere Hauptergebnisse für den Acetessigester, den er für die Ketoform hält, abzuleiten; im übrigen sind die Werte infolge der verschiedenen Kapillaren wenig untereinander vergleichbar.

Nach W. Wislicenus[2]) treten bei der Substitution des labilen Wasserstoffes im Acetessigester die Atomgruppen meist, aber durchaus nicht immer, an den Kohlenstoff. Unter der naheliegenden Annahme, daß die eintretenden Substituenten sich im allgemeinen jene Stelle im Molekül aussuchen werden, die der Wasserstoff verlassen hat, kann man aus diesen Resultaten nicht mit Sicherheit, aber doch mit einiger Aussicht, das Richtige getroffen zu haben, wohl den Schluß ziehen, daß der Acetessigester Keton sei.

Wenn Umlagerungen, wie sie beim Acetessigester in größeren oder kürzeren Zeitabschnitten wahrgenommen werden konnten, auch hier bei den substituierten Acetessigestern eintreten können, so muß der Vorgang sich durch irgend eine durch die innere Reibung erkennbare Verschiedenheit festhalten lassen, sei es durch einen höheren oder niederen Reibungswert. Die monoalkylierten Ester müßten notwendigerweise ein anderes Resultat

---

[1]) Ztschr. f. phys. Chemie 6, 524.

[2]) Über Tautomerie 1897, Ahrens, Chem.-techn. Vorträge.

liefern als dialkylierte, da sie über ein disponibles Wasserstoffatom noch verfügen, d.h. einer Umwandlung noch fähig erscheinen.

Die substituierten Acetessigester wurden vor und nach der Destillation untersucht und dann wiederum der Einfluß der Zeit in größeren Zwischenräumen konstatiert. Die Ester wurden bei nicht konstanter Temperatur aufbewahrt.

Es kamen folgende Ester zur Anwendung:

1. Äthylacetessigsaures Äthyl,
2. Methylacetessigsaures Äthyl,
3. Methyläthylacetessigsaures Äthyl,
4. Diäthylacetessigsaures Äthyl,
5. Dimethylacetessigsaures Äthyl.

Vor der Destillation.

	K	S	$\eta\alpha$
Äthylacetessigsaures Äthyl . . .	181	0,9781	0,4409
Methylacetessigsaures Äthyl. . .	176	1,0324	0,4476
Methyläthylacetessigsaures Äthyl .	212	0,9676	0,5109
Diäthylacetessigsaures Äthyl . .	304	0,9667	0,7239
Dimethylacetessigsaures Äthyl . .	185	1,0074	0,4541

Sämtliche Konstanten als auch die Werte des spezifischen Gewichts blieben innerhalb 21 Tagen völlig unverändert, so daß anzunehmen war, daß eine wesentliche Veränderung wohl nicht mehr eintreten konnte.

Nach der Destillation.

	K	S	Sdp.	$\eta\beta$	D$\eta\alpha$	$D\eta\alpha$ — Differenz des Wertes η vor der Destillation.
ÄthylacetessigsauresÄthyl	176	0,9775	197 °	0,4285	—0,0124	
Methylacetessigsaures „	174	1,0310	175 °	0,4412	—0,0064	
Methyläthylacetessigs. „	214	0,9676	198 °	0,5157	+0,0048	
Diäthylacetessigsaures „	305	0,9672	216 °	0,7266	+0,0037	
Dimethylacetessigs. „	186	1,0076	174 °	0,4566	+0,0025	

Geringere Differenzen bestehen nach der Destillation zwischen Äthyl- und Methylacetessigester und zwar in einer geringeren inneren Reibung, aber die Unterschiede sind bei

weitem nicht so erheblich, wie hier gleich bemerkt sein mag, als wie bei dem homogenen Acetessigester nach der Destillation. Die übrigen substituierten Acetessigester zeigen eine kleine Zunahme, die jedoch praktisch vernachlässigt werden kann und mit den Versuchsfehlern in Einklang zu bringen ist.

Untersuchung nach verschiedenen Zeitabschnitten.

1. Äthylacetessigsaures Äthyl.

Zeit	K	S	η	$D\eta_\beta$	$D\beta_\eta$ — Differenz von der Anfangskonstante nach der Destillation.
Nach 7 Tagen	177	0,9777	0,4312	+0,0027	
„ 15 „	177	0,9774	0,4282	+0,0003	
„ 22 „	181(?)	0,9775	0,4406	+0,0124	
„ 30 „	178	0,9777	0,4334	+0,0049	
„ 38 „	178	0,9777	0,4334	+0,0049	

Dieser zeigt eine kleine Reibungszunahme von annähernd 1 % als die Anfangskonstante war. Der höhere Wert nach 22 Tagen ist lediglich auf Temperaturunterschiede zurückzuführen, da, wie schon oben erwähnt, die Ester bei nicht konstanter Temperatur aufbewahrt wurden.

2. Methylacetessigsaures Äthyl.

Zeit	K	S	η	$D\beta_\eta$
Nach 7 Tagen	143	1,0309	0,3631	—0,0781
„ 18 „	142	1,0300	0,3603	—0,0809
„ 24 „	145	1,0306	0,3680	—0,0730
„ 30 „	145	1,0308	0,3684	0,0738
„ 40 „	145	1,0307	0,3684	+0,0738

Eine auffallende Erscheinung ist bei dem Methylacetessigester nach 7 Tagen zu konstatieren, nämlich eine ganz erhebliche und nicht zu erklärende Abnahme von 31 Einheiten (21 %), die im allgemeinen, mit Ausnahme einiger Schwankungen, erhalten bleibt, und wohl auch nach längerer Zeit eine Erreichung der Anfangskonstante für ausgeschlossen erscheinen läßt. Der Ester soll infolge seines abnormen Verhaltens Gegenstand einer späteren Untersuchung werden.

3. Methyläthylacetessigsaures Äthyl.

Zeit	K	S	η	$D\beta_{r_i}$
Nach 3 Tagen	212	0,9677	0,5109	—0,0048
„ 7 „	212	0,9678	0,5125	—0,0032
„ 21 „	214	0,9678	0,5158	—0,0001
„ 30 „	212	0,9676	0,5109	—0,0048
„ 40 „	212	0,9674	0,5110	—0,0049

Der Methyläthylacetessigester hat im allgemeinen einen etwas geringeren Wert, der aber nicht durch irgend welche Gesetzmäßigkeiten rückwirkender Art von Bedeutung werden kann. Es ist auch hier nicht eine Umlagerung durch die Zeit zu konstatieren.

4. Diäthylacetessigsaures Äthyl.

Zeit	K	S	η	$D\beta_{r_i}$
Nach 5 Tagen	305	0,9672	0,7266	0,0000
„ 14 „	305	0,9669	0,7264	—0,0002
„ 24 „	307	0,9672	0,7314	+0,0048
„ 30 „	307	0,9670	0,7313	+0,0047
„ 40 „	307	0,9671	0,7313	+0,0047

5. Dimethylacetessigsaures Äthyl.

Zeit	K	S	η	$D\beta_{r_i}$
Nach 5 Tagen	184	1,0076	0,4517	—0,0049
„ 16 „	184	1,0062	0,4511	—0,0055
„ 28 „	183	1,0076	0,4490	—0,0076
„ 34 „	183	1,0073	0,4491	—0,0075
„ 40 „	183	1,0073	0,4490	—0,0074

Der Diäthyl- und Dimethylacetessigester zeigen auch kleine Schwankungen, die aber auf Temperaturunterschiede zurückzuführen sind.

Untersuchung verschiedener substituierter Malonsäureester in verschiedenen Zeitabschnitten bei nicht konstanter Aufbewahrungstemperatur.

Als analoge Versuche zu den Untersuchungen substituierter Acetessigester wurden noch einige mono- und disubstituierte

Malonsäureester vor und nach der Destillation in verschiedenen Zeitabschnitten untersucht. Man kann vermuten, daß bei den monosubstituierten Malonsäureestern ähnliche Umlagerungen statthaben können, wie bei den entsprechenden Acetessigesterderivaten, da diese Ester noch über ein labiles Wasserstoffatom verfügen, das irgend welche Umwandlungen innerhalb des Moleküls hervorbringen könnte.

Es wurden folgende Ester zur Untersuchung verwendet:

1. Chlormalonsaures Äthyl,
2. Methylmalonsaures Äthyl,
3. Dimethylmalonsaures Äthyl,
4. Äthylmalonsaures Äthyl,
5. Diäthylmalonsaures Äthyl.

1. Vor der Destillation.

	K	S	η_α
Chlormalonsaures Äthyl . .	229	1,1780	0,8517
Methylmalonsaures „ . .	196	1,0249	0,4597
Dimethylmalonsaures „ . .	207	1,0142	0,5115
Äthylmalonsaures „ . .	217	1,0035	0,5424
Diäthylmalonsaures „ . .	310	0,9855	0,7526

2. Nach der Destillation.

	K	S	Sdp.	η	$D\eta_\alpha$
Chlormalonsaures Äthyl	225	1,1777	223°	0,8366	−0,0151
Methylmalonsaures „	194	1,0236	194°	0,4542	−0,0055
Dimethylmalonsaures „	207	1,0132	190°	0,5112	−0,0003
Äthylmalonsaures „	216	1,0023	205°	0,5492	+0,0068
Diäthylmalonsaures „	312(?)	0,9853	220°	0,7548	+0,0026

Abweichungen nach der Destillation zeigen chlormalonsaures, methylmalonsaures und diäthylmalonsaures Äthyl.

Diäthylmalonsaures Äthyl erfährt innerhalb 5 Stunden eine Zunahme, stellt sich dann sofort und konstant zu dem früheren ursprünglichen Wert von 310 Sekunden ein. Der Koeffizient = 0,7548 gilt demnach nur innerhalb 5 Stunden.

Die spezifischen Gewichte zeigen sämtlich eine Abnahme, dieselbe Erscheinung, wie bei den substituierten Acetessigestern.

Untersuchung nach verschiedenen Zeitabschnitten.

1. Chlormalonsaures Äthyl.

Zeit	K	S	η	$D\eta_\alpha$
Nach 8 Tagen . .	225	1,1770	0,8361	—0,0005
„ 16 „ . .	226	1,1767	0,8400	+0,0034
„ 24 „ . .	225	1,1768	0,8359	+0,0007
„ 30 „ . .	223	1,1765	0,8282	—0,0084

2. Methylmalonsaures Methyl.

Zeit	K	S	η	$D\eta_\alpha$
Nach 7 Tagen . .	195—96	1,0235	0,4684	+0,0142
„ 14 „ . .	195—96	1,0241	0,4690	+0,0151
„ 20 „ . .	195	1,0234	0,4660	+0,0118
„ 30 „ . .	195	1,0236	0,4661	+0,0119

3. Dimethylmalonsaures Methyl.

Zeit	K	S	η	$D\eta_\alpha$
Nach 7 Tagen . .	208	1,0135	0,5136	+0,0024
„ 14 „ . .	208	1,0140	0,5139	+0,0027
„ 21 „ . .	208	1,0135	0,5136	+0,0024
„ 35 „ . .	208	1,0137	0,5137	+0,0028

4. Äthylmalonsaures Äthyl.

Zeit	K	S	η	$D\eta_\alpha$
Nach 5 Tagen . .	217—16	1,0021	0,5473	—0,0019
„ 14 „ . .	217—16	1,0030	0,5490	—0,0002
„ 21 „ . .	215	1,0024	0,5368	—0,0124
„ 35 „ . .	215	1,0026	0,5370	—0,0126

5. Diäthylmalonsaures Äthyl.

Zeit	K	S	η	$D\eta_\alpha$
Nach 7 Tagen . .	310	0,9851	0,7522	—0,0026
„ 14 „ . .	310	0,9854	0,7525	—0,0023
„ 21 „ . .	311	0,9855	0,7549	0,0000
„ 35 „ . .	311	0,9857	0,7550	+0,0001

Die monoalkylierten Malonsäureester zeigen im allgemeinen eine etwas größere Differenz in der Reibung als die dialkylierten Ester. Jedoch sind auch hier in dieser Versuchsreihe aus den kleinen Differenzen keine bestimmten Schlüsse zu ziehen auf irgend welche molekulare Veränderung, da die Differenzen lediglich durch Temperaturschwankungen bedingt werden.

Es gewinnt aber den Anschein, auch nach den Beobachtungen der substituierten Acetessigester, als wenn die Stufenleiter der Labilität bei den methylsubstituierten und den äthylsubstituierten Estern eine entgegengesetzte wäre.

Zusammenfassung.

1. Der flüssige Acetessigester ist ein Gemenge zweier desmotroper Formen, der Ketoform- und der aci-Form.

2. Das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Formen wird wie immer durch Änderung der Temperatur beeinflußt.

Die gegenseitige Umwandlung ist bei gewöhnlicher Temperatur eine träge Reaktion, die in ihrem Verlaufe etwa mit einer Esterifizierung vergleichbar ist.

Die Herstellung des Gleichgewichtes erfolgt langsam und ist abhängig von der Konzentration der beiden Formen.

3. Die Zustandsänderungen des Esters konnten durch die innere Reibung meßbar verfolgt werden, da die aci-Form als die Hydroxylform den höheren Reibungswert zeigt, die Ketoform den geringeren.

4. Bei niederen Temperaturen, d. i. von 0° abwärts erfolgt eine Ketisierung des Esters, die bei immer weiterer Abkühlung graduell deutlicher hervortritt; bei Temperaturerhöhung bis ca. 155° tendiert die Umwandlung erheblich nach der aci-Form. Die innere Reibung eines vorher erhitzten Esters war stets höher als die eines nicht erhitzten Esters bei gleichen Versuchstemperaturen.

5. In der Nähe des Siedepunktes und im Dampfzustande selbst ist der Acetessigester Ketoform, die jedoch sofort beim Übergang in die flüssige Formart eine sich allmählich steigernde Umwandlung in den aci-Ester erfährt.

6. Acetessigester wird bei der Temperatur eines Äther-Kohlensäuregemisches fest, sein Schmelzpunkt ist — 47 °.

Da Temperaturerniedrigung die Ketoform begünstigt und da den festen Verbindungen meist nur eine Struktur zukommt, so ist man zu der Annahme berechtigt, daß der feste Ester die reine Ketoform repräsentiert.

7. Der Acetessigester ist in Lösungen auch bei sehr tiefer Temperatur monomolekular, wie die Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform bei — 80 ° ergeben haben.

8. Auch in Lösungen verlaufen die gegenseitigen Umwandlungen des Esters nicht mit unmeßbarer Geschwindigkeit, sondern die gegenseitigen Umlagerungen sind mit der Zeit fortschreitend und meßbar, das Gleichgewicht zwischen Keto- und aci-Ester stellt sich erst nach größeren Zeitintervallen ein. Es war infolgedessen möglich, auch die Art der Umlagerung in Lösungen, ob Enolisierung oder Ketisierung, durch die innere Reibung zu konstatieren.

Aus einer großen Zahl von Versuchen, die mit verschiedenen Konzentrationen ausgeführt wurden, wird unzweifelhaft dargetan, daß Alkohol und Äther auf den gelösten Ester enolisierend wirken, dagegen Benzol und Chloroform ketisierend.

Jede alkoholische Lösung des Acetessigesters zeigt die Erscheinung der negativen Reibung.

9. Der Einfluß der Temperatur macht sich jedoch auch bei den Lösungen bezw. Lösungsmitteln geltend:

Alkohol begünstigt bei höherer Temperatur (25 °) die aci-Form, bei niederer Temperatur (0 °) enolisiert Alkohol noch stärker als bei 25 °.

Äther begünstigt bei höherer Temperatur (25 °) die aci-Form, bei niederer Temperatur (0 °) enolisiert Äther schwächer als bei 25 °. Benzol ketisiert immer bei 25 °, stärker jedoch bei 0 °. Chloroform begünstigt in ausgeprägtem Maße sowohl bei 25 ° als auch bei 0 ° die Ketoform.

Die Messungen bei verschiedenen Versuchstemperaturen gestatten an der Hand der verschiedenen Reibungswerte die gegenseitige, allmähliche Umlagerung der Esterformen schrittweise zu erfolgen.

10. Die Einwirkung verschiedener Alkohole auf Acetessigester ist katalytischer Natur. Besonders hohe Reibungswerte brachten hervor: n-Amylalkohol, Isobutylcarbinol, Methyl-tertiär-Butylcarbinol, Heptylalkohol und Octylalkohol.

Die angewandten Basen und Säuren wirken verschieden, teils katalytisch, teils unter Bildung chemischer Verbindungen. Katalytisch von den Basen wirken: alkoholisches K · OH, NH_3, Trimethylamin; von den Säuren ist keine als bestimmt katalytisch wirkend anzuführen.

11. Die gegenseitigen Umwandlungen der beiden Acetessigesterformen ließen sich ferner auch mit Hilfe der Eisenchloridreaktion messend verfolgen; jedoch nur dann, wenn man die Geschwindigkeit der Umlagerung durch Anwendung sehr tiefer Temperaturen verlangsamt. Diese kolorimetrischen Messungen haben ergeben, daß gewisse Alkohole eine mit dem Molekulargewicht fortschreitende tautomerisierende Kraft auf die Ketoform ausüben.

Der Amylalkohol hat von den angewandten Alkoholen die größte enolisierende Kraft.

12. Versuche mit Benzoylessigester:

Die aus den Versuchen mit den Esterlösungen erhaltenen Resultate deuten auf einen tautomeren Charakter des Esters hin; jedoch ist das Verhalten sowohl des homogenen als auch des Esters in Lösungen ganz verschieden von dem des Acetessigesters.

13. Versuche mit Acetylaceton:

Bei diesem 1,3 Diketon sollte nur der Einfluß einiger Katalysatoren studiert werden. Es ergab sich, daß die angewandten Katalysatoren im wesentlichen dieselben Erscheinungen wie bei Acetessigester, d. h. eine Zunahme der inneren Reibung hervorriefen. Auffallend war in diesem Falle die starke Wirkung des Pyridins, das bei Acetessigester keinerlei Veränderung hervorbringt.

14. Buttersäureäthylester erfährt durch die Einwirkung verschiedener Alkohole als Katalysatoren im wesentlichen keine Veränderung der inneren Reibung. Diese Erscheinung kann als ein indirekter Beweis für die hylotrope Eigenschaft des Acetessigesters aufgefaßt werden, da Buttersäureäthylester keine Tautomerieerscheinungen zeigt.

15. Dagegen ergab die Einwirkung einzelner Alkohole auf Bernsteinsäureäthylester eine schwache Wirkung im negativen Sinne, d. h. eine Verminderung der inneren Reibung. Es scheint, daß dieser Umlagerungen fähig ist.

16. Der β-Mesityloxydoxalsäuremethylester (Ketoform) zeigt in den Lösungen eine große Beständigkeit, insofern nur geringe Reibungsdifferenzen wahrgenommen werden konnten, was aber wohl noch lediglich seinen Grund in der außerordentlich starken Verdünnung infolge der Schwerlöslichkeit des Esters hat.

Die Einwirkung des Benzols auf diesen Ester steht im direkten Gegensatz zu dem gewöhnlichen Verhalten dieses Kohlenwasserstoffes auf tautomere Verbindungen. Dieses Lösungsmittel bringt nach längerer Zeit eine überaus hohe Zunahme der inneren Reibung hervor.

Der α-Mesityloxydoxalsäuremethylester (aci-Form) hat in der alkoholischen Lösung gleich anfangs einen etwas höheren Reibungswert als der β-Ester.

Benzol (im Gegensatz zu dem β-Ester) und Chloroform wirken hier trotz der Verdünnung ketisierend.

Das entgegengesetzte Verhalten der beiden Benzollösungen läßt eine Schlußfolgerung auf den ursprünglichen Zustand des Esters zu.

Der β-Ester (Ketoform) wird durch Benzol allmählich in die aci-Form mit der größeren inneren Reibung umgewandelt, dagegen erfährt der α-Ester (aci-Form) eine Umwandlung in die Ketoform mit der geringeren inneren Reibung.

17. Die Versuche mit einigen anderen tautomeren Substanzen wie Chinon, Resorcin, Orcin, Carbostyril und 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon ergaben, daß sich diese Substanzen in alkoholischer und ätherischer Lösung bei nicht konstanter Aufbewahrungstemperatur alle annähernd gleich verhalten, d. i. es ist eine Erhöhung der inneren Reibung zu konstatieren.

Nur die Chloroformlösung des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons zeigt ein merkwürdiges anormales Verhalten.

18. Die substituierten Acetessigester und substituierten Malonsäureester erfahren durch den Einfluß der Zeit keine Veränderung.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Müller, wurde am 1. November 1877 zu Neuhaus am Rennweg, im Fürstentume Schwarzburg-Rudolstadt, geboren. Ich besuchte zunächst die Volksschule meines Geburtsortes bis zur Konfirmation. Hierauf wurde ich nach sechsmonatlichem Privatunterricht in Latein zu Ostern 1893 in die Quarta des Fürstlichen Gymnasiums zu Rudolstadt aufgenommen.

Ich verließ das Gymnasium in Oberprima 1900, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ich bezog zunächst die Universität München, arbeitete hier drei Semester im chemischen Staatslaboratorium und verließ München nach Schluß des Sommersemesters 1901 und wandte mich nach Tübingen. Hier legte ich am Ende meines vierten Arbeitssemesters die anorganische und nach Verlauf eines weiteren Semesters die organische Verbandsprüfung ab. Die Universität Tübingen verließ ich nach Schluß des Sommersemesters 1902. Zur weiteren Ausbildung und zur Beendigung meines Studiums besuchte ich dann die Universität Leipzig.

Vorlesungen hörte ich bei: A. v. Baeyer, Röntgen, Hofmann, Thiele, Hilger, Dieckmann, Piloty, Paschen, Bülow, Paul, Dimroth, Zirkel, Wiener, Stobbe, Marx, Ley und Woltereck.

Meinen Herren akademischen Lehrern fühle ich mich zu dauerndem Danke verpflichtet.